

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE
DE CATALYSE

par

Michel PROST

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L

Licencié ès Sciences

Assistant à l'Institut National des
Sciences Appliquées

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU NITRATE DE NICKEL DIHYDRATE

Soutenue le 29 Juillet 1963.

devant la Commission d'examen

MM.

M. PRETTRE

Président

S. J. TEICHNER

J. ROBIN

D. WEIGEL

} Examineurs

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE
DE CATALYSE

par

Michel PROST

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L

Licencié ès Sciences

Assistant à l'Institut National des
Sciences Appliquées

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU NITRATE DE NICKEL DIHYDRATE

Soutenue le 29 Juillet 1963.
devant la Commission d'examen

MM.

M. PRETTRE

Président

S.J. TEICHNER

J. ROBIN

D. WEIGEL

} Examineurs



Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, EYRAUD Henri.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseur

M. MESNARD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
COURTY	Chimie Physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique Rationnelle et Appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie Organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie Générale
VIRET	Géologie Générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul Différentiel et Intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique Appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
DREUX	Chimie Organique
TEICHNER	Chimie Industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
MERLIN	Chimie Analytique
FRAISSE	Mathématiques

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique
PHILBERT	Physique Nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DE PRAZ	Physique Nucléaire
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
DAVID Louis	Géologie Générale
GAUTHIER Jean	Chimie
LEGAY	Zoologie Expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie Appliquée
CHANEL	Psychophysiologie
ASCH	Physique
GINET	Zoologie
MICHEL	Minéralogie
MAURY	Mathématiques
DUCET	Biologie Végétale

Maîtres de Conférences

Mle MAITROT	Physique
Mme ERICSON	Physique Générale
GEVIN	Géologie Générale
PONASSE	Mathématiques
MARTEL	Mécanique
CHERY	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
PERNET	Mathématiques
Mle GAUTHERON	Chimie Biologique
BERGEON	Physique C.S.U.
MATHIEU	Mécanique des Fluides
LUBET	Physiologie
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie Organique
PICARD	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Secrétaire Principal honoraire.

M. ROUX

Conseiller Administratif

M. BURNET

à Monsieur M. PRETTE

Membre Correspondant de l'Institut

Professeur de Chimie Industrielle
à la Faculté des Sciences de LYON.

Directeur de l'Institut de Recherches
sur la Catalyse

Directeur du Département de Chimie
de
l'Institut National des Sciences Appliquées

Hommage de profond respect

A Monsieur J. ROBIN

Maître de Conférences de Chimie Industrielle
à
l'Institut National des Sciences Appliquées

Témoignage de vive gratitude



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554212_0021

A la mémoire de ma grand'mère

A mes parents

A ma femme

A ma fille

A ma soeur

" Ἐν οἶδα ὅτι οὐδέν οἶδα "

ΣΩΚΡΑΤΗΣ.

A V A N T - P R O P O S
=====

Le présent travail a été effectué en 1962 au Laboratoire de Chimie Industrielle de l'Institut National des Sciences Appliquées, sous la direction de Monsieur J. ROBIN, Maître de Conférences. Que Monsieur ROBIN nous permette de lui exprimer notre profonde gratitude pour nous avoir accueilli dans son laboratoire, et pour l'aide efficace qu'il n'a cessé de nous apporter au cours de nos recherches.

Nous tenons tout spécialement à remercier Messieurs IMELIK, Maître de Recherches, et WEIGEL, Chargé de Recherches au C.N.R.S., pour l'attention et l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à notre travail ; nos conversations avec eux, sur un sujet qu'ils connaissent bien, ont été des plus fructueuses quant à son orientation.

Nous remercions également Messieurs les Professeurs PRETTRE et TEICHNER, Messieurs ROBIN et WEIGEL, qui nous ont fait l'honneur de présider et constituer notre Jury de thèse.

Notre reconnaissance s'adresse de même à tous les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon et de la Faculté des Sciences, pour la valeur de l'enseignement qu'ils nous ont dispensé et l'aide qu'ils nous ont accordée au cours des années écoulées, en particulier à Messieurs les Professeurs COLONGE, Directeur de l'E.S.C.I.L., et TEICHNER.

Puissent enfin tous nos camarades des différents laboratoires trouver ici l'expression de notre amicale sympathie.

- I N T R O D U C T I O N -

=====

LES CATALYSEURS A BASE DE NICKEL .-

L'importance de la catalyse hétérogène sur le plan industriel a conduit à l'étude de masses de contact aussi nombreuses que variées.

Parmi les métaux catalytiques entrant dans la composition de ces masses, soit sous forme élémentaire, soit sous forme d'oxyde, le nickel occupe une place de choix, justifiée par son activité dans un grand nombre de réactions d'oxydo-réduction en phase gazeuse, notamment dans la synthèse FISCHER et la conversion oxydante des hydrocarbures par la vapeur d'eau et éventuellement le gaz carbonique (obtention d'hydrogène ou de gaz de synthèse).

La préparation du nickel catalytique s'effectue souvent à partir d'un de ses composés chimiques usuels, déposé sur support, puis pyrolysé. Lorsque la calcination conduit seulement à l'oxyde, elle est suivie d'une réduction par l'hydrogène à basse température. Cette préparation appelle quelques remarques.

Le composé chimique utilisé comme matière première doit être d'une part, facile à obtenir à un haut degré de pureté, d'autre part, aisément décomposable. Par ailleurs, l'étude rigoureuse d'un catalyseur solide, doit selon PRETTE (1), commencer au tout premier des solides mis en oeuvre, et les propriétés physico-chimiques de ce solide doivent être également définies à chaque instant de son évolution.

Ces conditions sont généralement bien remplies dans le cas de l'hydroxyde et surtout des sels d'anions minéraux ou organiques à faible stabilité thermique : nitrate, carbonate, oxalate, formiate, ainsi qu'en témoignent de nombreux travaux (2) (3) (4) (5) (6).

LE NITRATE DE NICKEL, MATIERE PREMIERE POUR L'OBTENTION DE CATALYSEURS.

Sur les quelques sept cents tonnes de nickel catalytique utilisé dans le monde aux environs de 1952, près de cent ont été préparées par imprégnation d'un support à partir de nitrate. Néanmoins, comme le fait remarquer WEIGEL (3), peu d'études ont porté sur le produit de départ, le nitrate de nickel hexahydraté et sur sa décomposition. Ce sel se présente sous forme de petits cristaux translucides vert émeraude, déliquescents ou efflorescents suivant les conditions atmosphériques (7). La température de fusion est 56,7°C d'après DITTE (8), 57°C d'après KOLFER (9).

Nos premières connaissances sur la pyrolyse du nitrate de nickel remontent à PROUST (10) et BERZELIUS (11) qui, il y a un siècle et demi signalaient l'existence d'un sel intermédiaire entre l'hexahydrate et l'oxyde ; soixante ans plus tard, DITTE (8) lui attribuait la formule : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 2 \text{NiO}$.

D'autre part, LESCOEUR (12), WHEELER et FROST (13) VIANNA et MOLES (14) ont mis en évidence, en début de transformation, certains hydrates inférieurs, respectivement à quatre, trois et deux molécules d'eau. Toutefois, le mérite d'avoir effectué à l'aide des techniques modernes une étude d'ensemble de la décomposition à l'air du nitrate de nickel hexahydraté, ainsi que la détermination des structures des phases intermédiaires revient à WEIGEL, IMELIK et LAFFITTE (3), (15), (16).

Ces auteurs obtiennent les résultats résumés par les figures 1 et 2 et le tableau I à partir du produit RHONE POULENC, qualité RP (impuretés totales 0,132 %) de formule moyenne $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O} + 0,13 \text{H}_2\text{O}$ afin de tenir compte de légères différences dans l'état d'hydratation d'un monocristal à l'autre.

Il a été constaté que la transformation en chauffage lent a lieu entièrement en phase solide et conduit à des paliers bien définis. Au contraire, la transformation en chauffage rapide s'effectue avec fusion de l'hexahydrate dans son eau de cristallisation, puis déshydratation et dénitrification partielle sans qu'il apparaisse de paliers nets jusqu'à l'obtention d'un solide biphasé X ($\Delta m\%$: 50,4 à 51,3) comportant une phase Y extractible par l'alcool et une phase Z insoluble.

Y présente la structure cubique du nitrate anhydre de nickel. Suivant les essais sa composition varie de façon continue et en phase homogène entre les deux extrêmes $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ et $4 \text{Ni}(\text{NO}_3)_2, \text{Ni}(\text{OH})_2$ par remplacement progressif des ions NO_3^- ($r = 2,05 \text{ \AA}$) par des OH^- moins encombrants ($r = 1,45 \text{ \AA}$) jusqu'à une teneur de 20 % environ en OH^- .

Le résidu insoluble Z est identique à $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 2 \text{Ni}(\text{OH})_2$ obtenu en chauffage lent. Ce sel présente la structure hexagonale de l'hydroxyde de nickel : on a cette fois remplacement de 33,3 % des OH^- par des NO_3^- , ce qui compte tenu des dimensions des ions intéressés implique une dilatation de la maille de l'hydroxyde.

Les structures des phases intermédiaires de la transformation à l'air hexahydrate $\longrightarrow$ oxyde sont rassemblées, tableau II.

En résumé, aucun des régimes de chauffe utilisés ne confirme l'existence du trihydrate. Par ailleurs, l'obtention du seul nitrate anhydre au cours de la pyrolyse à l'air ne semble pas possible : même en chauffage lent, où sa structure peut être observée intermédiairement lors de la décomposition du dihydrate, elle a complètement disparu lorsqu'on arrive au palier $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 2 \text{Ni}(\text{OH})_2$.

BUT DE NOTRE ETUDE .-

Ces diverses observations nous ont amené, après WEIGEL, à tenter d'approfondir l'analyse d'une étape de la transformation hexahydrate $\longrightarrow$ oxyde ; celle qui part du dihydrate. En effet :

1) - La réaction apparaît immédiatement plus complexe et partant, plus intéressante à étudier que les déshydratations simples :



PYROLYSE DU NITRATE DE NICKEL HEXAHYDRATÉ
A L'AIR AMBIANT (d'après WEIGEL)

FIG.1

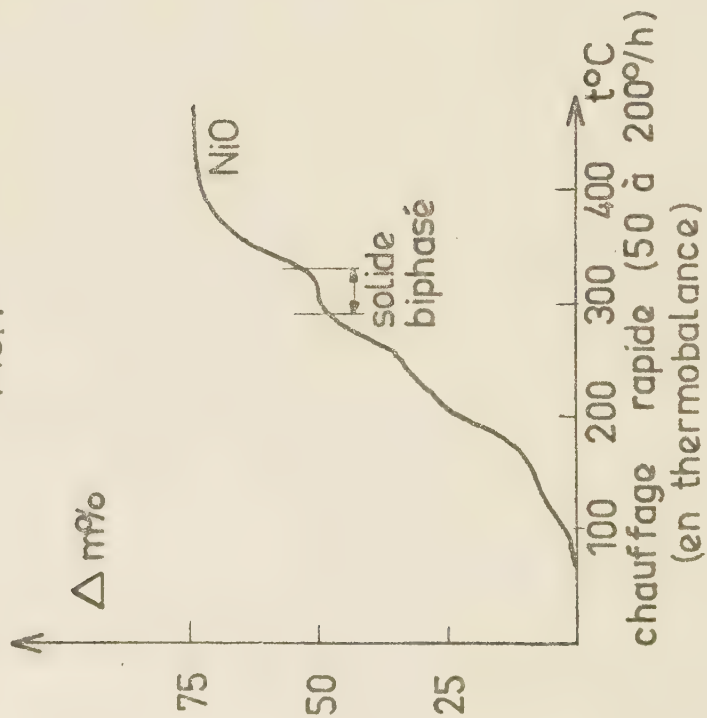


FIG.2

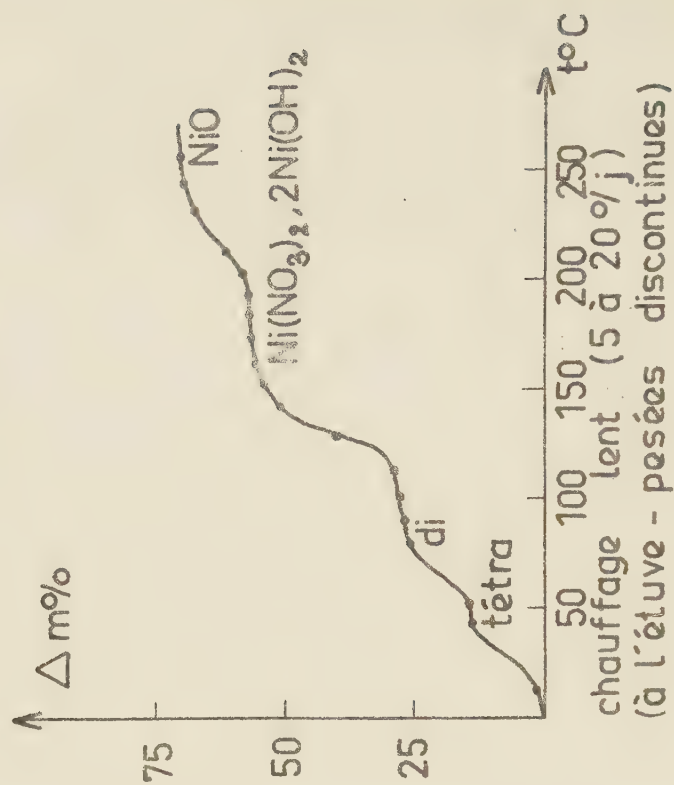


TABLEAU I

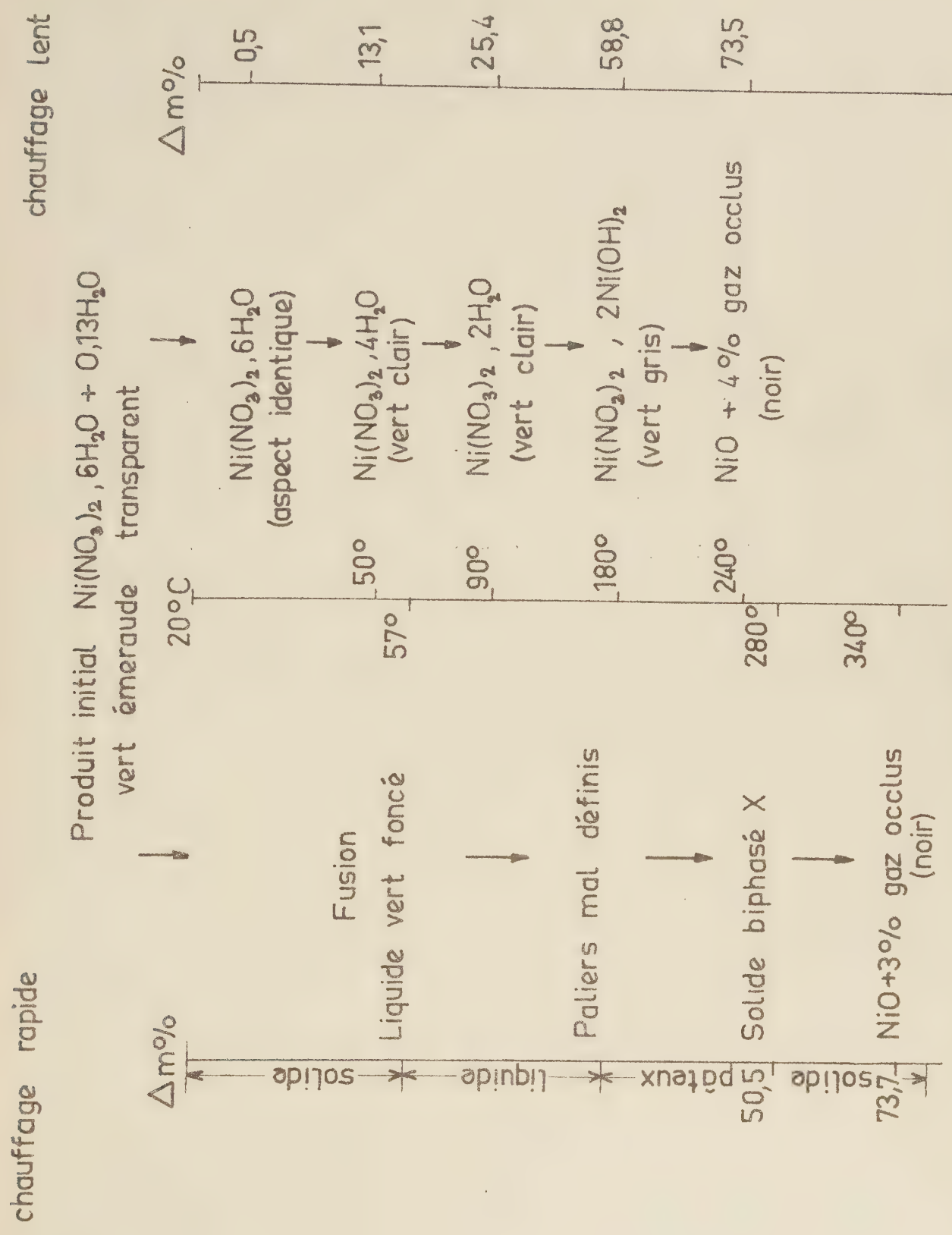


TABLEAU II

PHASE	Système cristallin et groupe spatial	PARAMETRES	Nombre de molécules par maille	REFERENCES
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Triclinique	$a = 5,70$ $b = 11,91$ $c = 7,65$ $\alpha = 111^\circ$ $\beta = 100^\circ 30'$ $\gamma = 78^\circ 40'$ $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} + 0,03 \text{ \AA} \\ - \\ + 15' \\ - \end{array}$	2	(3) (16)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Monoclinique P_{21}	$a = 5,31$ $b = 27,2$ $c = 10,46$ $\beta = 93^\circ 40' \pm 30'$ $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} + 0,02 \text{ \AA} \\ + 0,05 \text{ \AA} \\ + 0,02 \text{ \AA} \end{array}$	8	(3) (33)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Symétrie basse (orthorhombique ou inférieure)	-	-	(3)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Ni}(\text{OH})_2$	Hexagonal D_{3d}^3	$a = 3,07 \text{ \AA}$ $a = 3,13 \text{ \AA}$ $c = 6,92 \text{ \AA}$ $c = 6,92 \text{ \AA}$ (probablement 2 variétés de cristallites)	-	(16)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Cubique T_h^6 (faces centrées)	$a = 7,31 \text{ \AA}$	4	(3) (16)
NiO	Cubique O_h^5 (faces centrées)	$a = 4,176 \text{ \AA}$	4	(17) (18)

2) - Le domaine de température où elle se produit (100 à 200°C) se prête plus facilement à l'expérimentation que celui des deux déshydratations antérieures (cf. fig.2) limité à 57°, température de fusion de l'hexahydrate ou à 93°, température de fusion du tétrahydrate.

3) - Le dihydrate est, malgré sa grande affinité pour l'eau, l'hydrate inférieur le plus facile à préparer comme nous le verrons un peu plus loin.

Enfin, nous nous sommes proposé d'opérer constamment en régime isotherme, ce qui est indispensable pour une étude cinétique. En se plaçant ainsi dans des conditions expérimentales différentes de celles de WEIGEL, on peut également espérer obtenir le seul nitrate anhydre, dont la préparation suivant GUNTZ et MARTIN (19) reste pénible et délicate.

Au cours de notre travail, nous avons utilisé les techniques expérimentales suivantes :

- thermogravimétrie sous pression atmosphérique et sous pression réduite ;
- diffraction des rayons X ;
- analyse chimique classique (nickel et azote).

Toutes ces techniques, d'usage courant, ne feront ici l'objet d'aucune description d'ordre général ; seuls les détails d'appareillage utiles à la conduite de nos expériences seront signalés au besoin lors des différents chapitres.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION DU NITRATE DE NICKEL DIHYDRATE

ET

ETUDE DE SA DECOMPOSITION A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

I - STABILITE THERMIQUE DES HYDRATES DU NITRATE DE NICKEL

Afin de déterminer rapidement les domaines d'existence des différents hydrates du nitrate de nickel, nous avons procédé à une série d'essais à l'aide du thermostat représenté sur la figure 3a. La régulation de température est assurée par un thermomètre à contact utilisable dans le domaine 30-90°C et adjacent au tube laboratoire. Celui-ci est constitué d'une éprouvette de 250 ml hermétiquement close ; une coupelle d'anhydride phosphorique suspendue au bouchon de fermeture réalise à l'intérieur une atmosphère desséchée. Enfin une couche protectrice d'huile de ricin empêche une évaporation trop rapide de l'eau du bain thermostatique et améliore ainsi le rendement énergétique.

Les nacelles d'essai contenant chacune environ 100 mg d'hexahydrate pulvérisé, pesés exactement, sont disposées au fond du tube laboratoire ; la déshydratation est suivie par pesées discontinues à la balance METTLER monoplateau au dixième de milligramme, chaque nacelle étant enfermée dans un pèse filtre taré.

Dans ces conditions, la déshydratation de l'hexahydrate n'acquiert une vitesse appréciable qu'aux environs de 50°C. A cette température, on observe une première réaction conduisant au tétrahydrate en 8 heures environ (figure 4). Au bout de quelques heures le tétrahydrate obtenu se décompose lentement à son tour, à la même température de 50°C, suivant une deuxième réaction, terminée au bout de 120 heures. Il engendre le dihydrate lequel reste stable en atmosphère

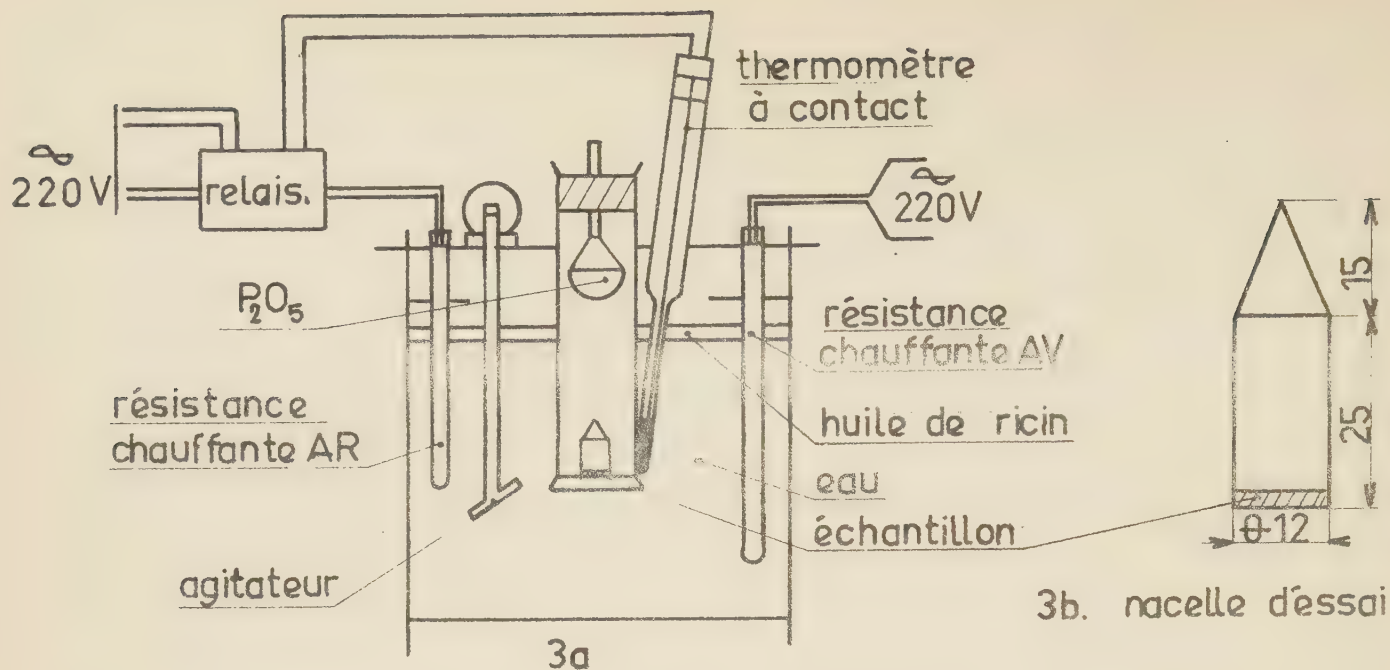


FIGURE 3 - THERMOSTAT ET NACELLE

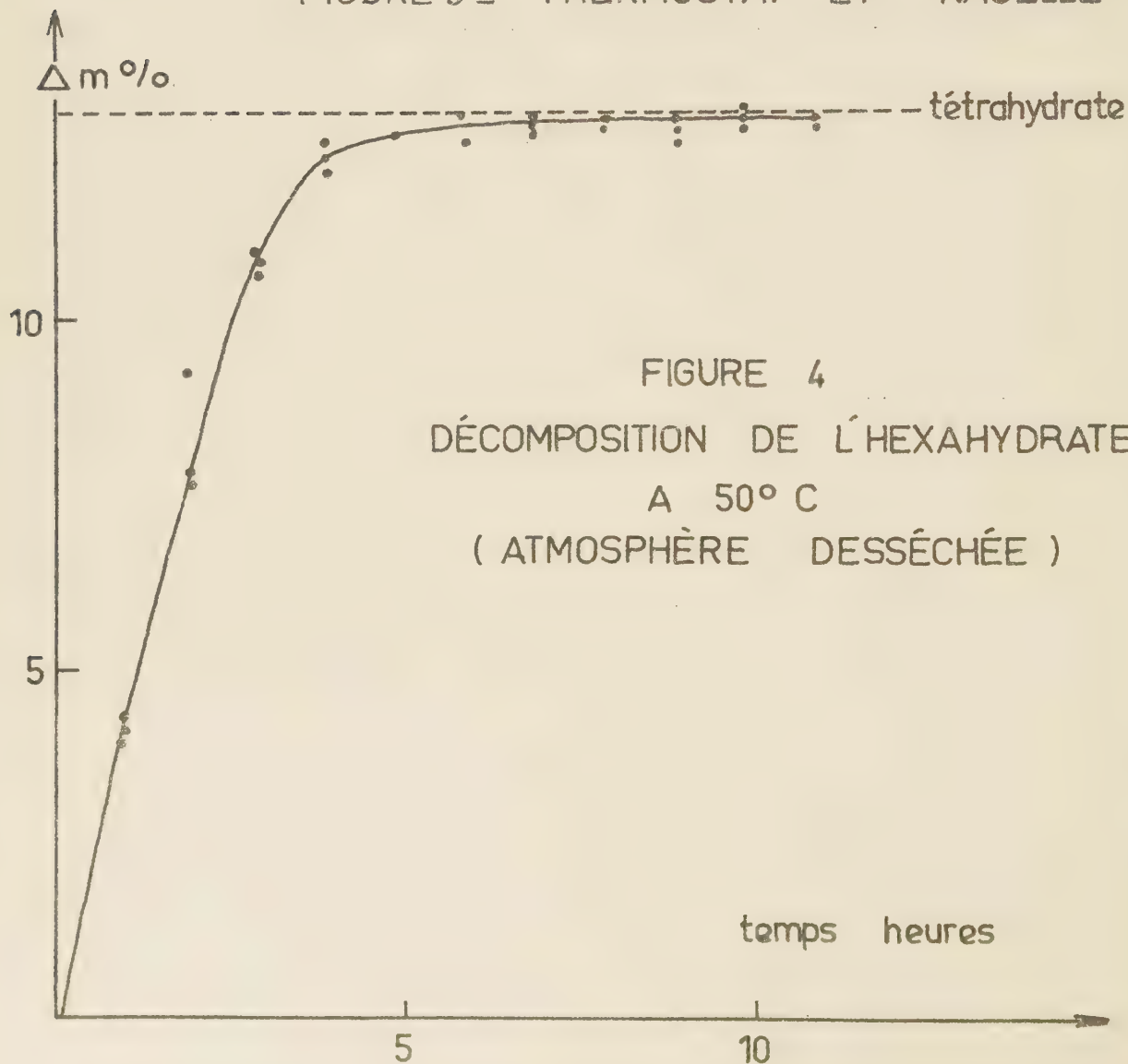


FIGURE 4
DÉCOMPOSITION DE L'HEXAHYDRATE
A 50° C
(ATMOSPHÈRE DESSÉCHÉE)

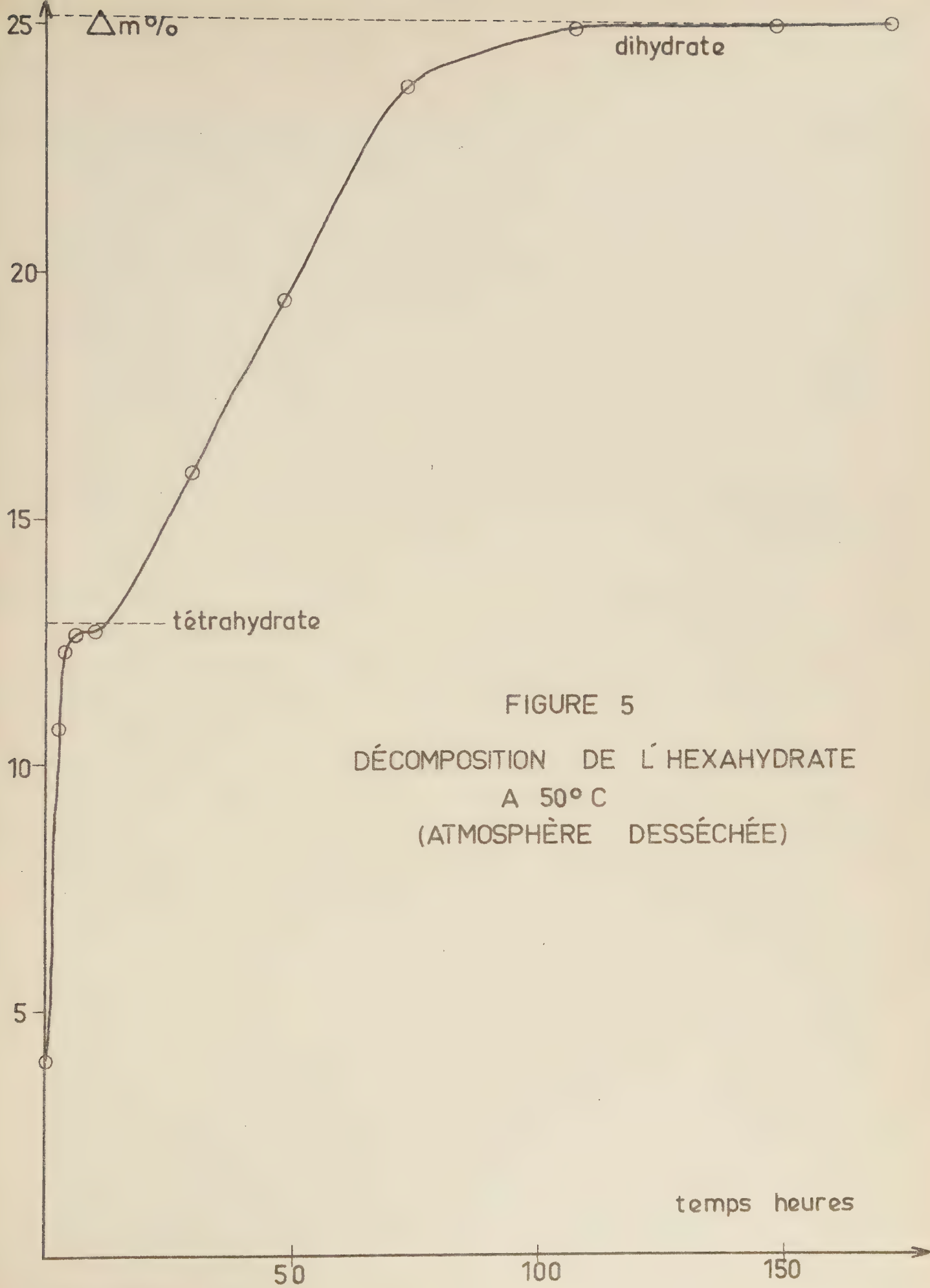
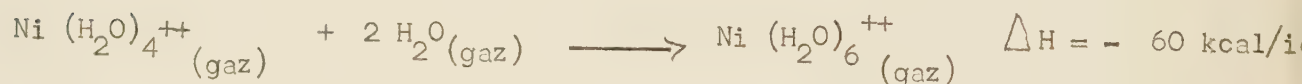
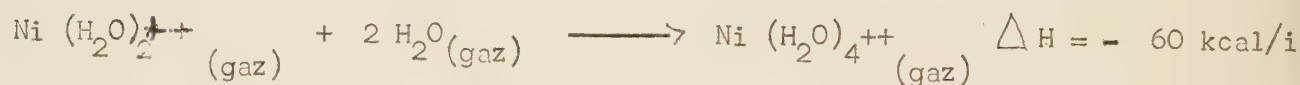


FIGURE 5
DÉCOMPOSITION DE L'HEXAHYDRATE
A 50° C
(ATMOSPHERE DESSÉCHÉE)

desséchée. (figure 5). En effet, si l'on élève ensuite progressivement la température du thermostat jusqu'à 70°C, aucune variation significative du poids des nacelles ne peut être décelée, même après un séjour d'environ un mois à cette température.

Il semble donc bien que la température de 70°C avancée par VIANNA et MOLES (14) comme seuil de décomposition de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ soit nettement trop basse. En fait, WEIGEL, trouve une température de décomposition à l'air ambiant voisine de 110°C. Le dihydrate est donc beaucoup plus stable thermiquement, comme nous le confirmerons plus loin (paragraphe III).

Ces résultats s'interprètent aisément connaissant les chaleurs de formation des divers ions nickelo-hydrines, calculées par WEIGEL, IMELIK et LAFFITTE (15) :



Bien que ne constituant que des ordres de grandeur, ces valeurs suffisent à montrer la plus grande stabilité des deux dernières molécules d'eau au cours de la déshydratation.

II .- PREPARATION DU DIHYDRATE.

Nous avons alors préparé le dihydrate en quantités plus importantes au cours de chauffages lents analogues à ceux pratiqués par WEIGEL (3). Le nitrate hexahydraté RHONE POULENC, qualité RP, broyé au mortier de porcelaine (10,000 g par essai) est disposé dans un grand pèse-filtre (surface libre : 20 cm² environ), puis porté à l'étuve. On règle manuellement la température en l'augmentant à raison de 5°/jour, de 40° jusqu'à 70° maximum. La déshydratation est suivie par

pesée journalière, dans les mêmes conditions que pour les essais au thermostat et jusqu'à obtention d'un palier net.

Le produit final, vert blanc opaque, conserve la forme des cristallites initiaux d'hexahydrate. On peut le stocker facilement dans les pèse-filtres ayant servi à sa préparation, bouchés hermétiquement (rodages graissés).

Toutes nos expériences ultérieures ont été réalisées à partir d'un même lot de dihydrate, dont nous avons effectué l'analyse à plusieurs reprises, afin de nous assurer de sa bonne conservation.

Le nickel est dosé par complexométrie à l'acide éthylène-diamine tétracétique (EDTA) en titrant à $\text{pH} = 10$, soit directement, en présence de murexide, soit par retour avec une solution étalon de zinc et en présence de noir ériochrome T.

L'azote nitrique est obtenu par la méthode DEWARDA. Les résultats moyens sont les suivants :

TABLEAU III

	calculé pour $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ $2 \text{H}_2\text{O}$	Trouvé
Perte pondérale % à partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O} + 0,13 \text{H}_2\text{O}$.	25,35	25,4
Ni %	26,84	27,4
NO_3^- %	56,69	57,3

La teneur en eau pouvant se calculer à partir de chacun des trois pourcentages pris indépendamment, la moyenne de ces analyses montre que l'hydrate doit avoir la formule : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 1,97 \text{H}_2\text{O}$.
obtenu

Enfin le diagramme de diffraction X est tout à fait semblable à celui donné par WEIGEL (3) pour le dihydrate. Nous avons utilisé à cet effet, ainsi que pour l'examen des résidus des thermogravimétries ultérieures, un ensemble photographique DICTYOBLOC CGR à tube scellé et monochromateur réglé pour le rayonnement $K\alpha$ du cuivre associé à une chambre SEEMAN. BOHLIN. Conditions de travail : 40 kV, 4 mA, temps de pose : 1 heure à 3 heures environ suivant l'échantillon. Au moment de l'examen qui a lieu par transmission, l'échantillon, finement pulvérisé au mortier d'agate, est enrobé dans une dissolution de graisse à vide et placé entre deux feuillets de cellophane puis dans le porte échantillon. Une telle préparation, destinée à éviter la reprise d'humidité durant l'exposition au rayonnement, nous a donné entière satisfaction avec les temps de pose utilisés.

III .- DECOMPOSITION ISOTHERME DU NITRATE DE NICKEL DIHYDRATE A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE.

a) Conditions expérimentales

La décomposition isotherme du dihydrate préparé précédemment a été suivie à différentes températures (de 127° à 207°) à l'aide de la thermobalance UGINE-EYRAUD à rééquilibrage magnétique. Cet appareil, maintenant d'usage courant a déjà été abondamment décrit dans son principe comme dans ses diverses applications par de nombreux auteurs (20).

Rappelons simplement que le modèle B 60 utilisé présente l'avantage d'une échelle linéaire des masses. Un étalonnage - ou un décalage d'origine indépendant de l'enregistreur - peut être réalisé par un jeu de 4 cavaliers dont les différentes combinaisons provoquent des variations de masse de 10 mg en 10 mg sur une étendue de 150 mg.

Toutefois, il y a lieu de vérifier à la balance de précision les cavaliers livrés avec la thermobalance. Nous avons constaté sur certains d'entre eux, en laiton ou en dural, des écarts pouvant atteindre et même dépasser 0,5 mg par rapport à la masse indiquée.

Nous avons expérimenté à la pression atmosphérique comme sous pression réduite avec des charges initiales de dihydrate comprise entre 95 et 105 mg, pesées exactement, et contenues dans des nacelles cylindriques à fond plat et bords hauts (cf. figure 3b), le réactif solide formant une couche épaisse d'environ 1 mm sur le fond. Ceci évite des projections hors de la nacelle dans le cas d'une mise sous vide de l'appareil et, en général, l'apparition de phénomènes parasites (diffusion gaz solide, autorefroidissement, etc..) susceptibles de perturber la cinétique de décomposition.

Le système de chauffage est constitué non pas par le four équipant normalement la thermobalance, mais par une petite étuve COUPRIE, réalisée spécialement à notre demande, à régulation incorporée ($\pm 1^\circ$ dans le domaine 90-250°). Sa face supérieure laisse passer, à travers deux orifices le tube laboratoire et un thermomètre. En comparant l'indication de ce dernier à celle d'un thermocouple placé à l'extérieur du tube laboratoire, mais le plus près possible de l'échantillon, nous avons pu vérifier l'absence d'un gradient de température supérieur à l'amplitude de la régulation.

Au cours des expériences à l'air, un double diaphragme protège les parties hautes de la thermobalance (fléau, cavaliers, etc...).

La tension de sortie étant choisie et l'enregistreur taré, on procède à l'équilibrage de la nacelle d'expérience vide + 100 mg puis à un étalonnage. L'échantillon est ensuite pesé exactement dans sa nacelle, mis en place dans le tube laboratoire et sa décomposition est enregistrée.

Afin d'éviter toute incertitude sur la détermination des masses, l'échantillon est pesé une nouvelle fois en fin de manipulation, et la ligne de base est établie connaissant la variation de masse totale et l'échelle de l'enregistrement. Cette précaution devient particulièrement importante aux températures supérieures à 160° pour lesquelles la mise en régime de l'échantillon est très rapide (période d'induction très courte) et le seuil de décomposition difficilement repérable.

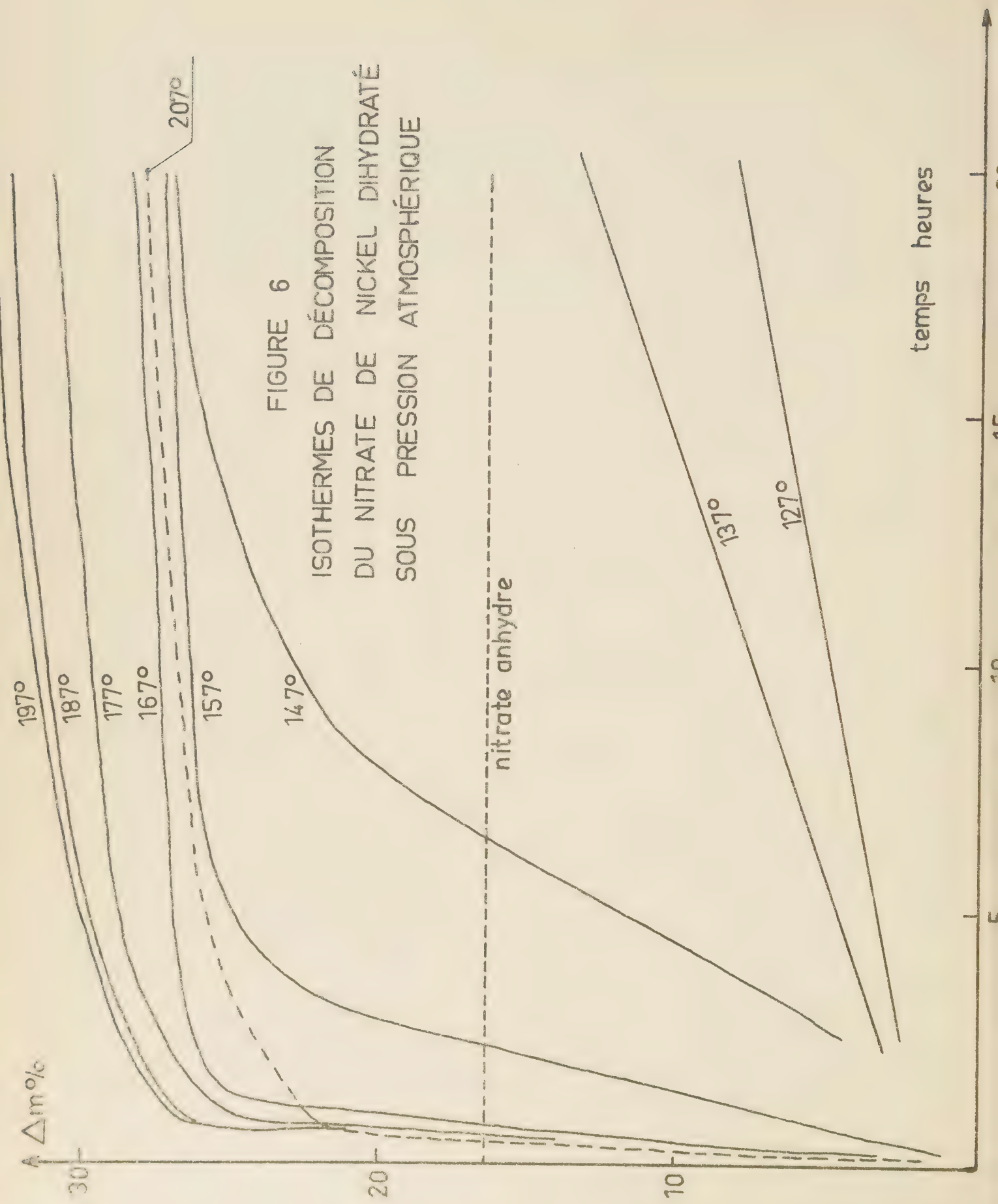
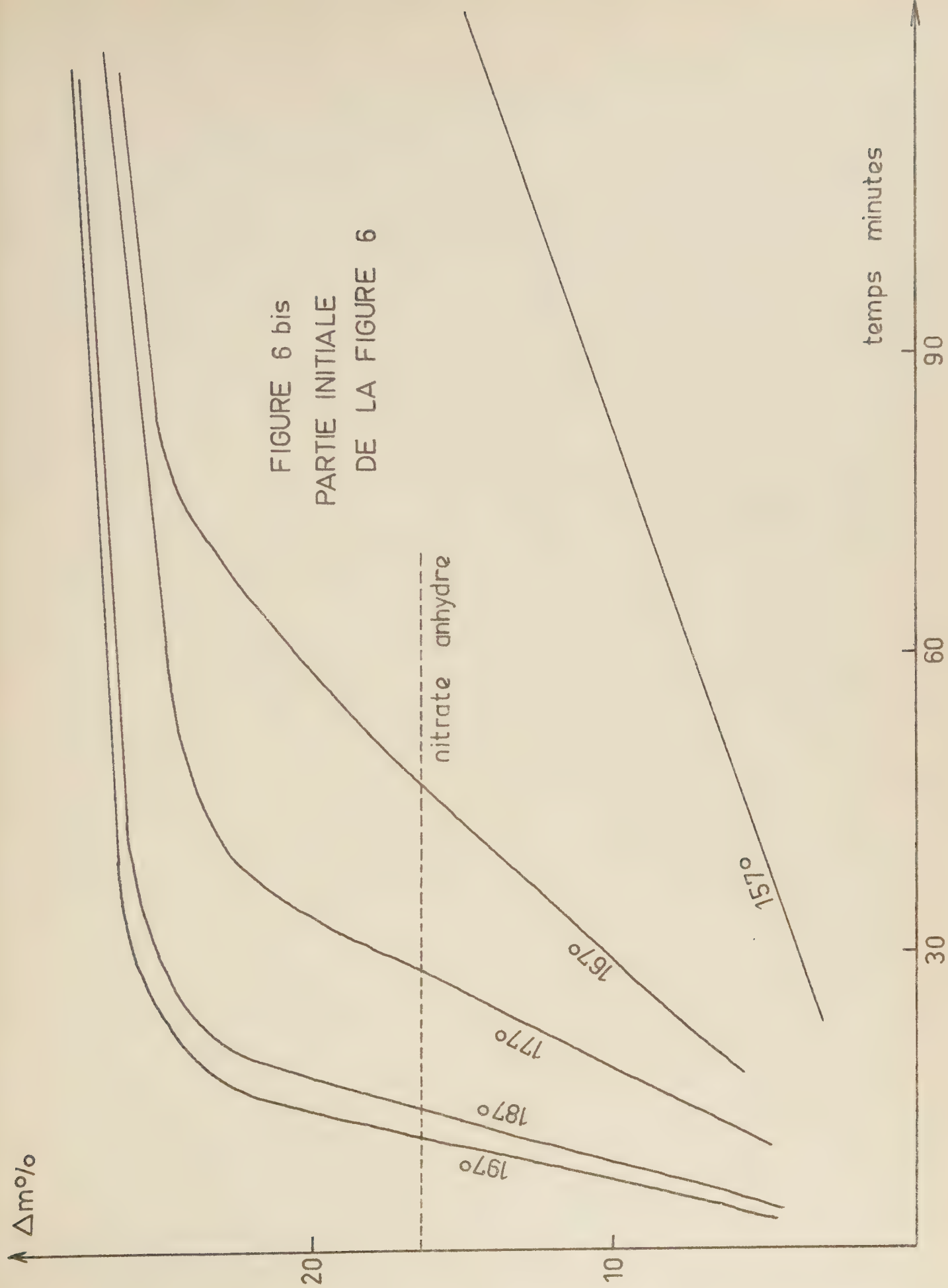


FIGURE 6
ISOTHERMES DE DÉCOMPOSITION
DU NITRATE DE NICKEL DIHYDRATÉ
SOUS PRESSION ATMOSPHÉRIQUE



temps heures

FIGURE 7

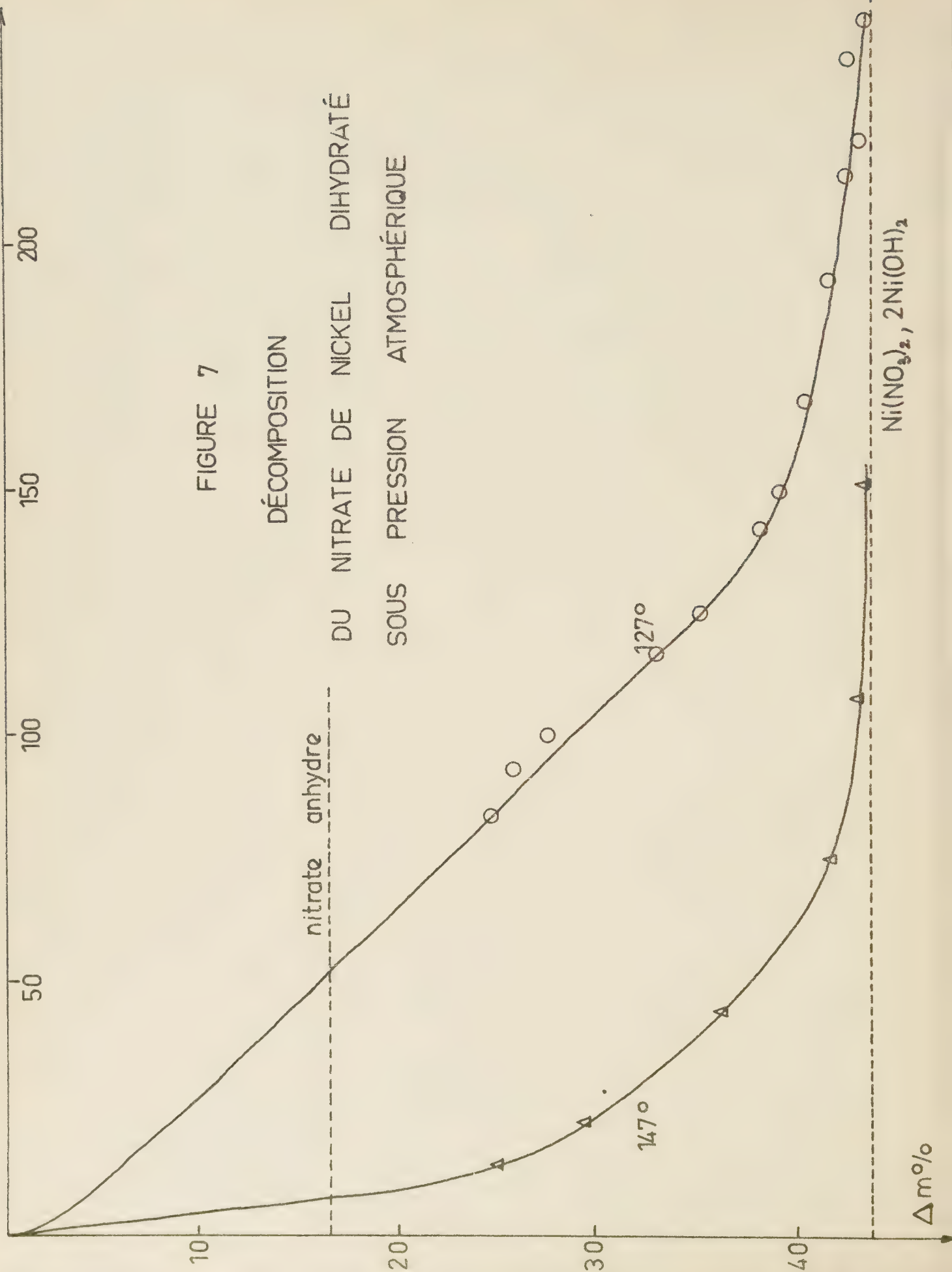
DÉCOMPOSITION

DU NITRATE DE NICKEL DIHYDRATÉ
SOUS PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

nitrate anhydre

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$

$\Delta m\%$



b) Isothermes obtenues

Avec ces conditions expérimentales, nous avons tracé de 10° en 10° les isothermes de décomposition du dihydrate sous pression atmosphérique, de 127 à 207° (fig. 6 et 6 bis). Pour une durée totale de 20 heures nous observons après la période d'induction, deux types de courbes :

- en deçà, de 147°, les isothermes présentent une partie linéaire unique (type I).
- au delà, une partie linéaire de pente très forte se raccordant par un arrondi à une partie quasi-linéaire de pente faible (type II).

Enfin l'isotherme 207°, du type II, occupe une place anormale par rapport aux précédentes. Ce fait s'explique par la fusion de l'échantillon qui vient compliquer les phénomènes et limiter à cette température leur domaine d'étude. Certaines de ces isothermes ont été poursuivies jusqu'à poids constant, par exemple figure 7. (Enregistrement continu jusqu'à $\Delta m\% = 25,0$ pointés au-delà). Le terme de la décomposition est le sel basique phase Z, comme le prouvent les pertes de masse ($\Delta m\% = 44,3$ environ pour $\Delta m\%$ théorique = 43,89) et les examens des résidus par diffraction X. Notons cependant que les clichés X ont des raies épaisses témoignant de la cristallisation médiocre de ce composé.

c) Discussion

Il peut paraître superflu, dans le cas des isothermes de courte durée, de distinguer deux types ; on peut penser en effet que toutes ces isothermes sont du même type, mais que la lenteur des réactions à 127°, 137° et même 147° est seule responsable d'une allure différente. Toutefois nous devons remarquer que le coude des isothermes obtenues aux températures au moins égales à 157° indique une perte de masse comprise entre celle correspondant au nitrate anhydre ($\Delta m\%$ théorique = 16,46) et celle correspondant au nitrate basique phase Z ($\Delta m\%$ théorique = 43,89). Par ailleurs les diagrammes X réalisés lors d'expériences supplémentaires font apparaître des différences importantes, suivant les températures et les temps de réaction.

Ces expériences indépendantes des thermogravimétries ont été effectuées en étuve, l'échantillon étant pesé dans un pèse filtre bouché taré. Les prises d'essai étaient de 0,5 g.

- A 133°, après 8 heures ($\Delta m\% = 9,4$) aussi bien qu'après 13 heures ($\Delta m\% = 26,0$) on n'observe toujours que la présence des raies du dihydrate de départ. On peut penser que le ou les produits de réaction sont trop mal cristallisés pour être visibles, malgré l'avancement de la décomposition. Il peut se former du nitrate anhydre, dont une raie caractéristique semble présente dans un cliché, mais il doit se réhydrater rapidement au cours de la préparation de l'échantillon pour l'examen radiocristallographique.

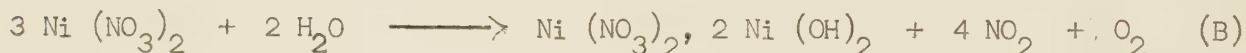
- A 163°, après 1 heure ($\Delta m\% = 19,4$) on observe un mélange de nitrate anhydre et de dihydrate. Si dans ce domaine de température l'essai est poursuivi plus longtemps (167° - 18 heures - $\Delta m\% = 28,4$) on observe alors uniquement un mélange de

- nitrate anhydre (phase cubique. T_h^6) en quantité prédominante
- nitrate basique (phase Z rhomboédrique D_{3d}^3) dont les raies de diffraction sont beaucoup plus faibles.

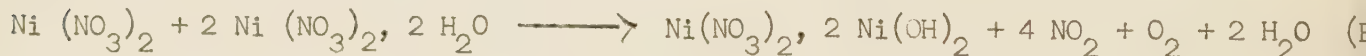
Ceci suggère qu'il n'existe peut-être par un seul, mais au moins deux mécanismes de décomposition : d'une part, la formation de nitrate anhydre



d'autre part, l'hydrolyse de celui-ci, soit par la vapeur d'eau résiduelle :



soit par le nitrate dihydraté encore présent :



La réaction (B) est possible en effet, puisque la vapeur d'eau libérée dans le tube laboratoire par la réaction (A) s'y condense dans sa partie froide, comme on l'observe, sous forme d'un voile annulaire persistant. Cette eau condensée contribue néanmoins à maintenir au niveau de l'échantillon une certaine tension de vapeur, quoique faible. Remarquons de plus que la quantité d'eau nécessaire à la réaction (B) n'est que le tiers de celle libérée par la réaction (A).

Enfin le mécanisme réactionnel (B') entre phases solides, quoique peu probable à notre avis, ne peut être complètement écarté au vu des diagrammes de diffraction X. (Voir. paragraphe IV).

Dans tous les cas, nous constatons que nous n'avons pas une déshydratation simple, mais que l'eau joue dans ces phénomènes un rôle de réactif, capable soit d'accélérer, soit d'inhiber la réaction. Une telle observation doit nous rendre extrêmement prudent quant aux conditions opératoires à réaliser pour l'étude cinétique de la décomposition du dihydrate. En particulier, ceci nous engage à travailler sous une pression constante de vapeur d'eau, le plus simple étant de nous placer sous vide (pression totale n'excédant pas 10^{-1} mm Hg) l'influence de la vapeur d'eau doit alors se trouver pratiquement éliminée.

IV - CARACTERISTIQUES CINETIQUES DE LA PREMIERE PARTIE DE LA REACTION.

Nous avons néanmoins essayé de déterminer l'ordre et l'énergie d'activation correspondant au début des isothermes précédentes abstraction faite de la partie initiale, faussée comme l'on sait par la mise en condition des échantillons.

Compte tenu de ce que les essais n'ont pas été effectués à pression de vapeur d'eau constante et les isothermes présentant une portion d'allure sensiblement linéaire, nous pouvons admettre, en première approximation, avoir affaire à un phénomène global d'ordre zéro. Ceci se traduit par :

$$\frac{dx}{dt} = \text{constante} = k$$

x désignant la fraction décomposée.

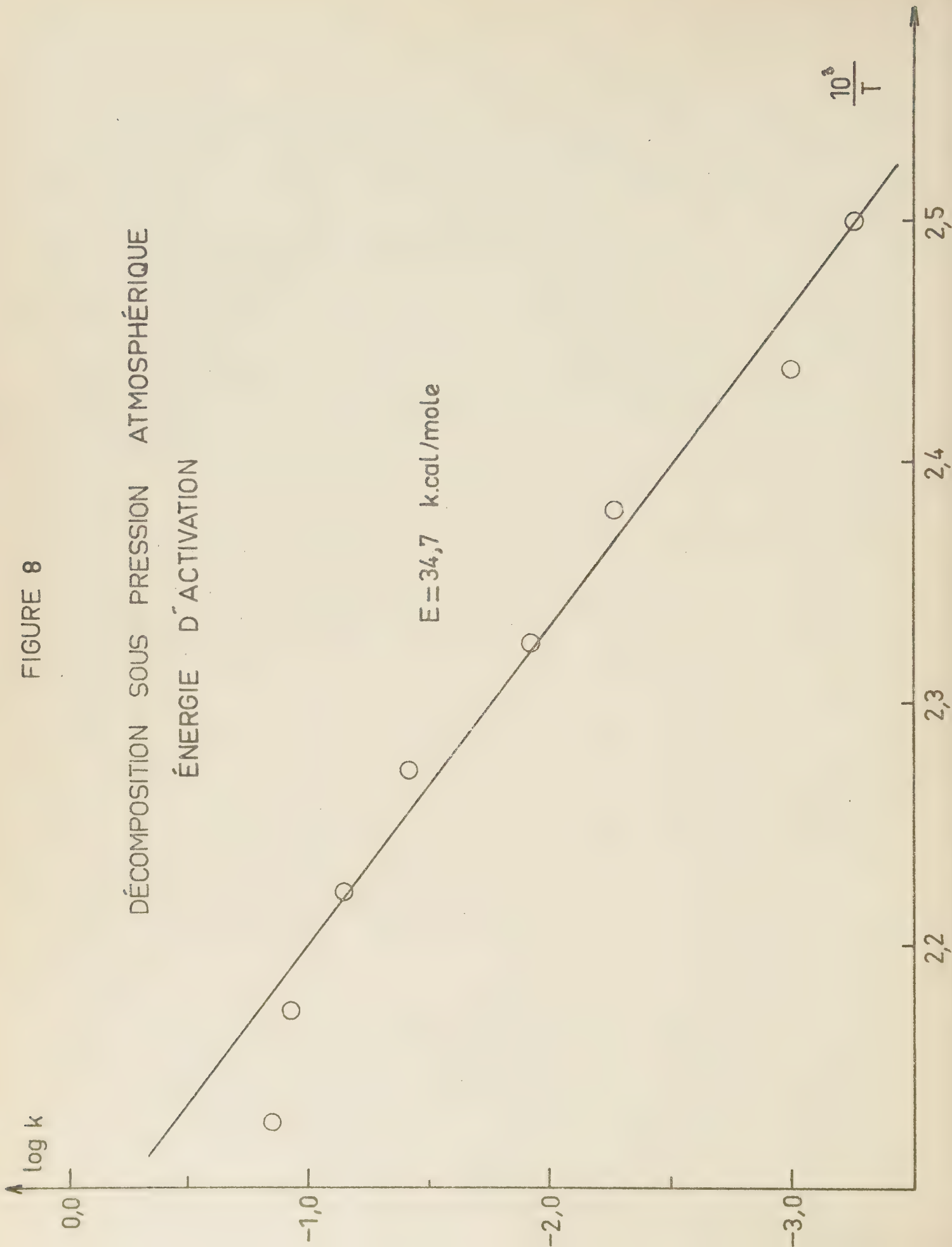
Les pentes des diverses isothermes ont été calculées en prenant pour unité de temps la seconde et en rapportant les taux réactionnels à la seule réaction de déshydratation (Δm % théorique = 16,46). La figure 8 nous donne alors un facteur de fréquence :

$$A = 5.10^{15} \text{ mole } \times \text{ sec}^{-1}$$

FIGURE 8

DÉCOMPOSITION SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE
ÉNERGIE D'ACTIVATION

$E = 34,7 \text{ k.cal/mole}$



et une énergie d'activation :

$$E = 34,7 \text{ kcal} \times \text{mole}^{-1}$$

Pour le calcul de cette énergie d'activation, remarquons que l'on pourrait tout aussi bien rapporter les taux réactionnels à une variation de masse quelconque, mais identique pour toutes les isothermes, par exemple $\Delta m \% = 26,0$ où se termine en moyenne leur partie linéaire. En effet, cette manière d'opérer ne modifie en rien l'alignement des points expérimentaux sur la droite représentative de la loi d'ARRHENIUS :

$$\log k = - \frac{E}{2,303RT} + \log A$$

laquelle subit dans son ensemble une translation dans le sens des ordonnées décroissantes ; seul le facteur de fréquence se trouve légèrement diminué.

La valeur trouvée pour E est donc légitime quelle que soit l'issue de cette première partie d'isotherme, à condition de lui assigner l'ordre zéro. Cette approximation revient à négliger dans le phénomène global, la contribution de (B') mécanisme réactionnel solide-solide, nécessairement plus lent que (A) et (B) de type solide-gaz. Or l'allure générale de la décomposition étant gouvernée par l'étape la plus lente, seuls les mécanismes (A) et (B) demeurent compatibles avec l'ordre zéro. En conclusion, le mécanisme (B') et la valeur trouvée pour l'énergie d'activation s'exclueraient mutuellement.

DEUXIEME PARTIEETUDE DE LA DECOMPOSITION

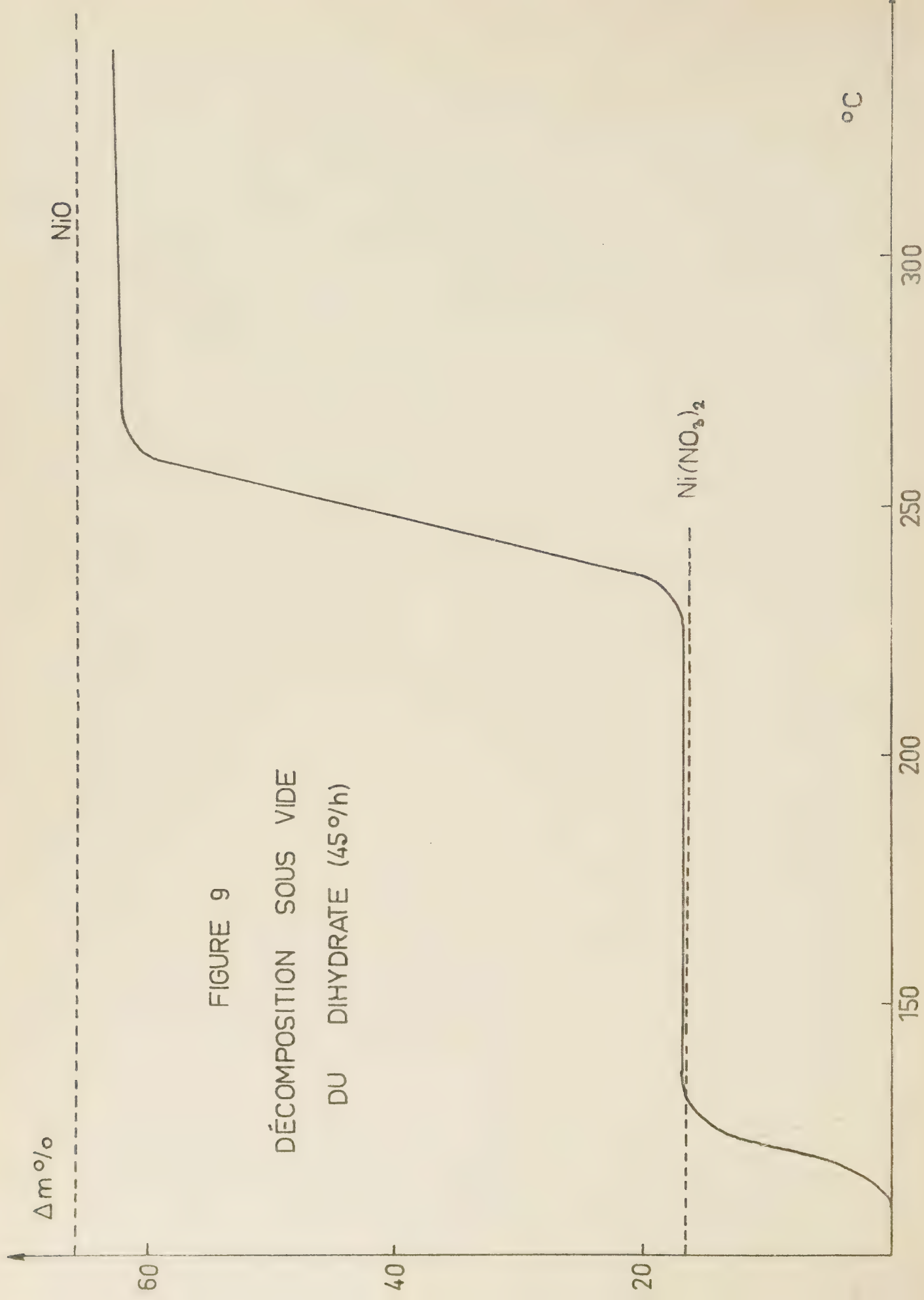
DU

NITRATE DE NICKEL DIHYDRATE SOUS PRESSION REDUITEI - CONDITIONS EXPERIMENTALES ET SEUIL DE DECOMPOSITION.

La décomposition sous pression réduite du nitrate de nickel dihydraté a été également réalisée à l'aide de la thermobalance UGINE-EYRAUD, modèle B 60.

Le système de chauffage, le tube laboratoire, les quantités de dihydrate et leur conditionnement dans les nacelles sont les mêmes que précédemment. Une canalisation Fyrex de gros diamètre relie l'enceinte réactionnelle à un dispositif classique de production de vide comprenant une pompe à palettes BEAUDOIN à 2 étages (vide primaire) et une pompe à diffusion de mercure (vide secondaire). Deux pièges, l'un à potasse solide, l'autre à azote liquide, une réserve de vide, deux sécurités à mercure et une jauge de Mc LEOD viennent compléter cet ensemble d'un type courant. L'eau qui se dégage au cours de la décomposition peut être ainsi absorbée par la potasse ou condensée, sa tension de vapeur s'abaissant théoriquement à 10^{-20} mm de mercure grâce au piègeage à l'azote liquide. La pression totale résiduelle mesurée au cours des différents essais reste comprise entre 10^{-3} et 10^{-4} mm Hg en pompage continu (vide dynamique). Elle n'excède jamais 10^{-1} mm Hg pour les expériences de longue durée (vide statique).

Une thermogravimétrie préliminaire en montée linéaire de température de $45^\circ/\text{heure}$ (figure 9) situe le seuil de décomposition du dihydrate vers $110 - 112^\circ$, en accord avec les essais de WEIGEL à l'air ambiant.



On observe alors une perte de masse d'environ 16 à 17 % et un palier correspondant, en première approximation, au stade nitrate anhydre ($\Delta m \% = 16,46$). La décomposition reprend ensuite vers 232° et donne comme résidu final un oxyde de nickel microcristallin (raies de diffraction X très larges), retenant jusqu'à 10 % environ de gaz occlus, ($\Delta m \%$ théorique pour NiO = 65,84, $\Delta m \%$ observée = 62,5). La faible quantité de résidu obtenu (moins de 40 mg) ne permet pas son analyse chimique précise.

II .- ISOTHERMES DE DECOMPOSITION -

Elles ont été réalisées sous vide dynamique pour les températures 127°, 147°, 167° et 187°, (figure 10 et 10 bis).

Le palier final ($\Delta m \%$ moyen = 16,6 %) est obtenu suivant la température pour des temps de réaction s'échelonnant entre 14 heures ($t = 127^\circ$) et 26 minutes ($t = 187^\circ$).

Les résidus prélevés à la fin de la réaction se présentent sous la forme d'une poudre vert jaune, extrêmement déliquescente, qu'une exposition de quelques heures à l'air ambiant suffit à transformer en gouttelettes. Le diagramme de diffraction X est effectué dès la fin de chaque manipulation thermogravimétrique, en utilisant les conditions précédemment décrites, (1ère partie, paragraphe II) avec un temps de pose minimum (1 heure). Dans tous les clichés on retrouve les raies de diffraction de la phase nitrate anhydre de nickel. Mais elles sont toujours accompagnées de quelques autres raies attribuables surtout aux tétra- et hexahydrate. Etant donné le caractère extrêmement hygroscopique du nitrate anhydre, une réhydratation partielle du produit final peut avoir lieu, comme pour les essais à l'air:

1°/au sortir de la thermobalance,

2°/au cours de la préparation de l'échantillon
à examiner aux rayons X,

faute de pouvoir effectuer ces deux opérations entièrement à l'abri de l'air (par exemple : dans une boîte à gants). Malgré cet inconvénient nous sommes tenté de croire que nous avons bien affaire à $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ comme terme de la réaction.

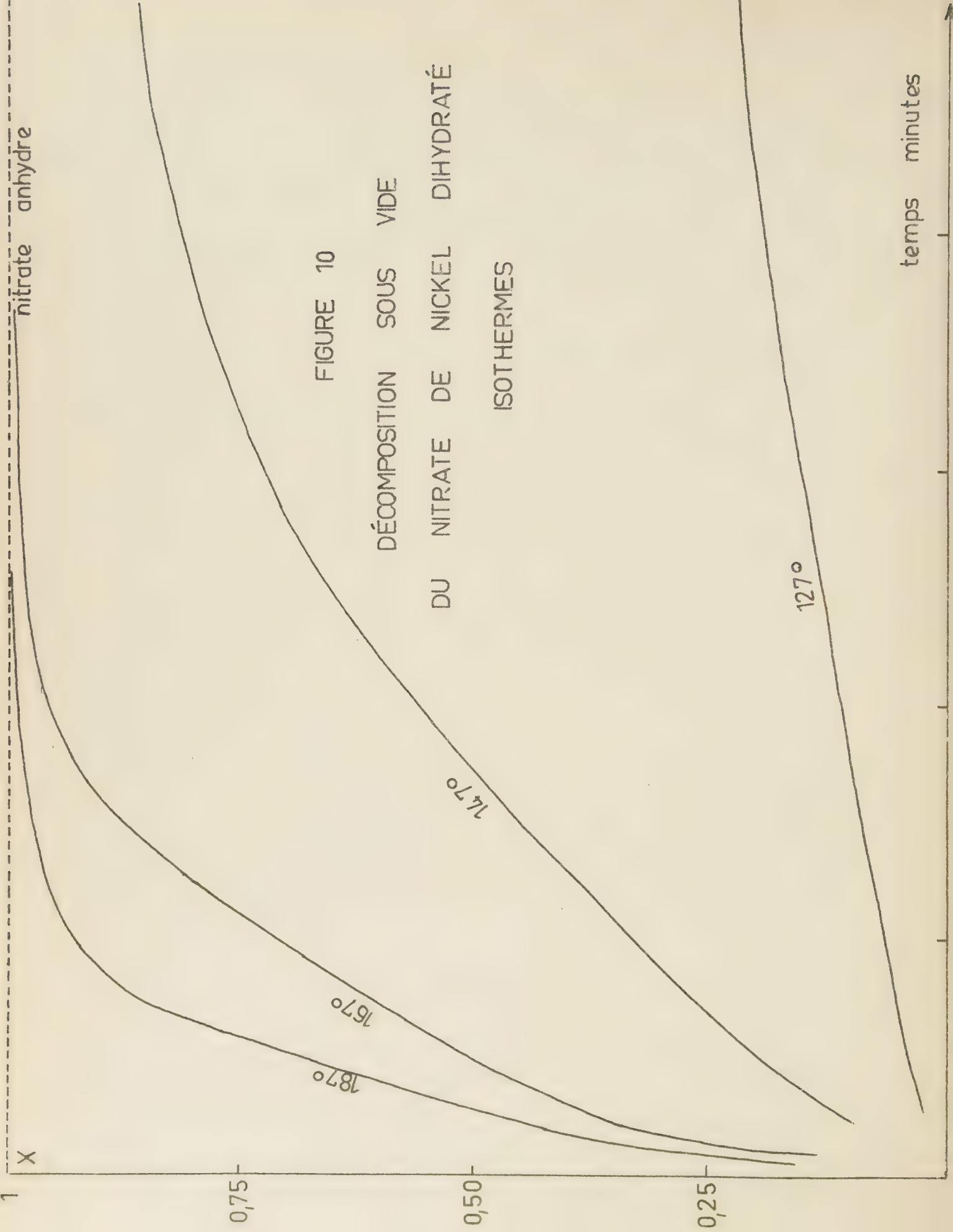
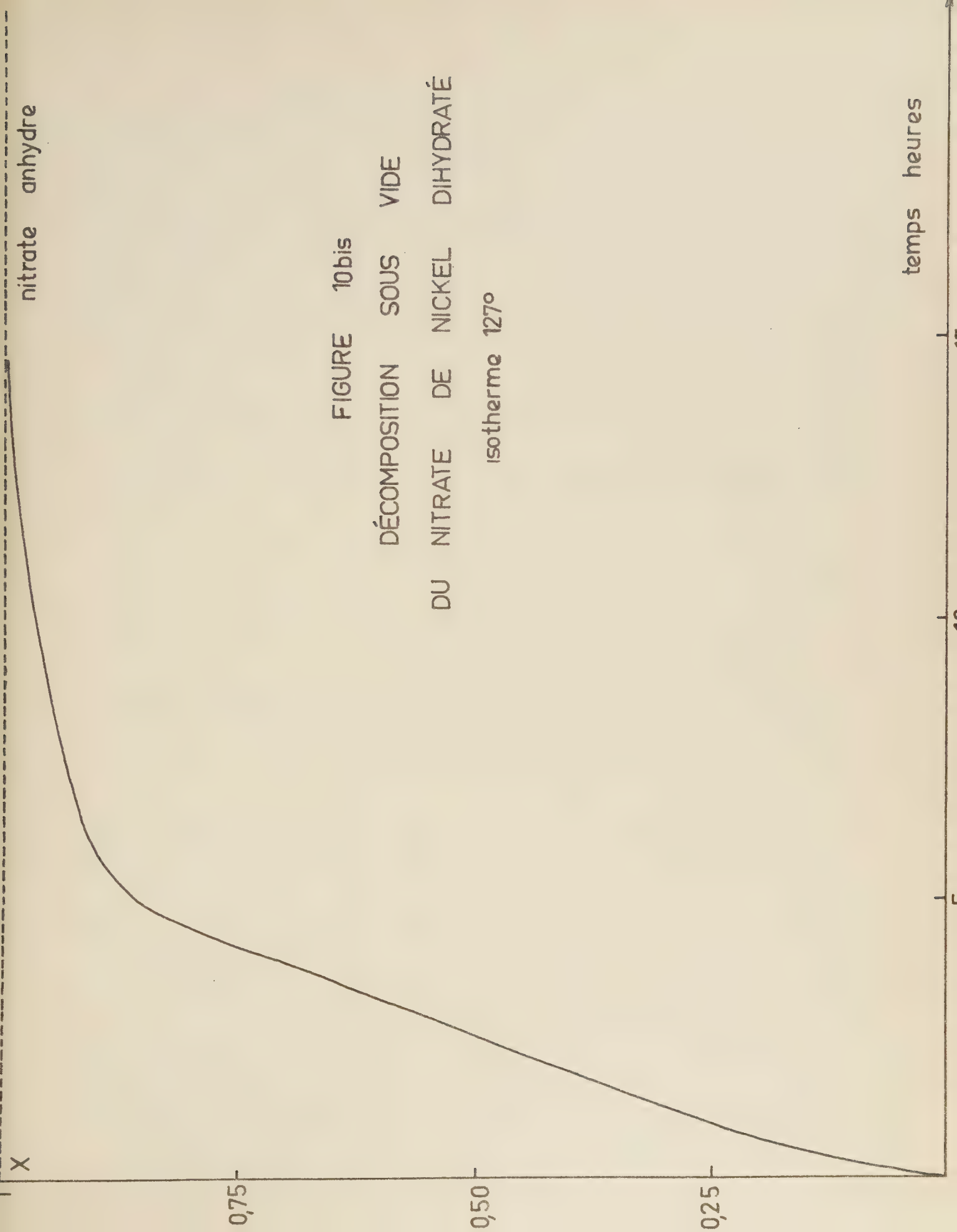


FIGURE 10

DÉCOMPOSITION SOUS VIDE

DU NITRATE DE NICKEL DIHYDRATÉ

ISOTHERMES



nitrate anhydre

FIGURE 10bis

DÉCOMPOSITION SOUS VIDE
DU NITRATE DE NICKEL DIHYDRATÉ

isotherme 127°

temps heures

Signalons cependant qu'une fois atteint le palier à 16 - 17 %, les résidus thermogravimétriques, maintenus sous vide statique pendant un minimum de 12 heures à la même température, accusent une légère décomposition. La perte de masse totale peut atteindre alors 20 % avec passage à la couleur noire aux températures les plus élevées (167 et 187°). Le produit final reste encore déliquescent et son diagramme de diffraction X n'est pas modifié. Il est probable qu'il s'est formé de l'oxyde de nickel non stoechiométrique, mais celui-ci, microcristallin, n'est pas observable aux rayons X.

III .- RELATIONS CINETIQUES APPLIQUABLES A LA DECOMPOSITION DES SOLIDES.

L'équation cinétique générale de décomposition des solides microcristallins suivant



s'écrit :

$$\frac{dx}{dt} = k (1 - x)^n \quad (1)$$

x désignant la fraction décomposée au temps t, k et n respectivement la vitesse spécifique et l'ordre de la réaction. La transformée logarithmique :

$$\log \left(\frac{dx}{dt} \right) = n \log (1 - x) + \log k \quad (1a)$$

est construite à partir des résultats expérimentaux, en portant $\log \left(\frac{dx}{dt} \right)$ en fonction de $\log (1 - x)$, les valeurs de $\frac{dx}{dt}$ étant obtenues à partir des isothermes par une méthode graphique due à PERRY (21). Une période réactionnelle à ordre constant se traduit alors par une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine log k, d'où la détermination commode de ces grandeurs.

Remarquons toutefois que l'équation (1), pas plus qu'aucune autre, ne rend compte à elle seule de l'intégralité de la réaction, mais seulement de sa plus grande partie. En effet, les périodes initiale (induction) et finale ne correspondent pas en général à un ordre simple en cinétique du solide.

Par exemple, une relation cinétique d'ordre $2/3$:

$$\frac{dx}{dt} = k (1 - x)^{\frac{2}{3}} \quad (1b)$$

indique une progression régulière en volume de la réaction. En effet en supposant les grains sphériques, on aura déplacement de l'interface réactionnel solide 1 - solide 2 à vitesse constante, selon des sphères concentriques, depuis la surface jusqu'au coeur du grain. Soient ρ la densité du solide 1, m_0 , r_0 , zéro et m , r , x respectivement la masse, le rayon d'une particule sphérique et la fraction décomposée aux instants zéro et t . En supposant la vitesse de la réaction proportionnelle à la surface du solide 1 exposée au gaz, nous avons :

$$v = - \frac{dm}{dt} = A \times 4 \pi r^2$$

d'autre part :

$$m_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho$$

d'où

$$1 - x = \frac{m}{m_0} = \left(\frac{r}{r_0} \right)^3$$

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{d(1 - x)}{dt} = - \frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = \frac{3 A}{r_0 \rho} (1 - x)^{\frac{2}{3}}$$

Ce qui démontre bien la loi (1b) avec $k = \frac{3 A}{r_0 \rho}$

Cet ordre, caractéristique des réactions topochimiques, a été trouvé pour la première fois par MAMPEL (22) puis par ZAWADSKI (23), GREGG & RAZOUK (32) et GOTON (24), respectivement pour la décomposition du carbonate de zinc et les déshydratations de brucite et de la boehmite. Il y a lieu de remarquer cependant que d'autres décompositions comme celle de la dolomie (25) et du bromure cuivrique (26) fournissent un ordre variant de 0,5 à 0,9 et 1, donc s'écartant sensiblement de la valeur idéale 0,67. De telles différences ont été expliquées par l'influence de nombreux facteurs, (entre autres : granulométrie du solide réactif (29), vitesse de nucléation, autorefroidissement,

impédence au départ du gaz produit de la réaction et recombinaison à l'interface)⁽³¹⁾ lors de mises au point dues à TEICHNER et ses élèves, en particulier MARCELLINI (2) et AIGUEPERSE (27).

La réaction interfaciale n'est plus alors l'unique processus régulateur de la cinétique : la diffusion à travers le solide 2 formé intervient également, pouvant même devenir prépondérante. Les conditions dans lesquelles elle se manifeste, ainsi que son importance, ont été discutées par BARRET et BONNETAIN (2). Afin d'en tenir compte, d'autres formes d'équation cinétique peuvent être également écrites, par exemple :

$$\ln (1 - x) = -kt + \ln K \quad (2)$$

k et x conservant les mêmes significations que précédemment, et $\ln K$ étant une constante. Néanmoins TRAMBOUZE et IMELIK (29) ont montré que les résultats expérimentaux de GOTON (24) obéissant à la forme intégrale de la relation (1b) soit :

$$(1 - x)^{\frac{1}{3}} = - \frac{kt}{3} + 1 \quad (1c)$$

satisfont également à l'équation (2). Aucune conclusion ne peut alors être avancée quant au mécanisme réactionnel mais on constate que les deux hypothèses de départ conduisent à la même valeur de l'énergie d'activation. Ceci ne doit pas surprendre car moyennant une certaine approximation, l'équation (1c) se ramène à l'équation (2) comme nous allons le montrer.

(1c) peut s'écrire :

$$\ln (1 - x) = 3 \ln \left(1 - \frac{k}{3}t \right)$$

ou en développant en série le second membre, ce qui est légitime pour $\frac{k}{3}t < 1$, soit pour des durées assez longues si les vitesses spécifiques restent suffisamment faibles :

$$3 \ln \left(1 - \frac{k}{3}t \right) = -kt - \underbrace{\left(\frac{k^2}{6}t^2 + \frac{k^3}{27}t^3 + \frac{k^4}{108}t^4 + \dots + \frac{k^n t^n}{n \times 3^{n-1}} \right)}_{+ \ln K}$$

Si on ne conserve maintenant que le premier terme du développement, $\ln K$ étant la valeur moyenne de la fonction somme des termes suivants dans l'intervalle de convergence, on retrouve bien l'équation (2).

Par ailleurs, DE MARCO et Coll. (30) ont établi, pour un phénomène de diffusion, quelle qu'en soit la nature, une autre équation tenant compte de la quantité du solide 1 présent à tout instant t . En supposant que la vitesse instantanée de la réaction soit :

- d'une part, directement proportionnelle à la quantité de solide restant et à la perméabilité P de la couche du solide 2 à travers laquelle le produit gazeux doit diffuser ;

- d'autre part, inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche du solide 2, la transformation étant supposée s'effectuer sans variation de volume de la particule sphérique :

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{-d(1-x)}{dt} = \frac{A(1-x)P}{r_0 - r}$$

x , r_0 et r ayant même signification que pour l'établissement de (1a). Or,, $\frac{P}{r_0 - r}$ est approximativement proportionnel à $\frac{1}{2\sqrt{t}}$, d'où

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{d(1-x)}{dt} = \frac{AB(1-x)}{2\sqrt{t}}$$

en intégrant avec les conditions initiales $x_0 = 0$ pour $t_0 = 0$, on obtient :

$$\ln(1-x) = -k\sqrt{t} \quad (3)$$

où k est la constante de vitesse observée. Dans le cas où la diffusion se manifeste en cours de réaction à la suite d'un autre mécanisme ($x_0 \neq 0$ pour $t_0 \neq 0$), ceci revient à ajouter une constante au second membre de la relation précédente. Cette constante peut être écrite $\ln K$ comme pour (2).

$\log \frac{dx}{dt}$

FIGURE 11

DÉCOMPOSITION SOUS VIDE
TRANSFORMÉES LOGARITHMIQUES (1d)

$$\log\left(\frac{dx}{dt}\right) = n \cdot \log(1-x) + \log k$$

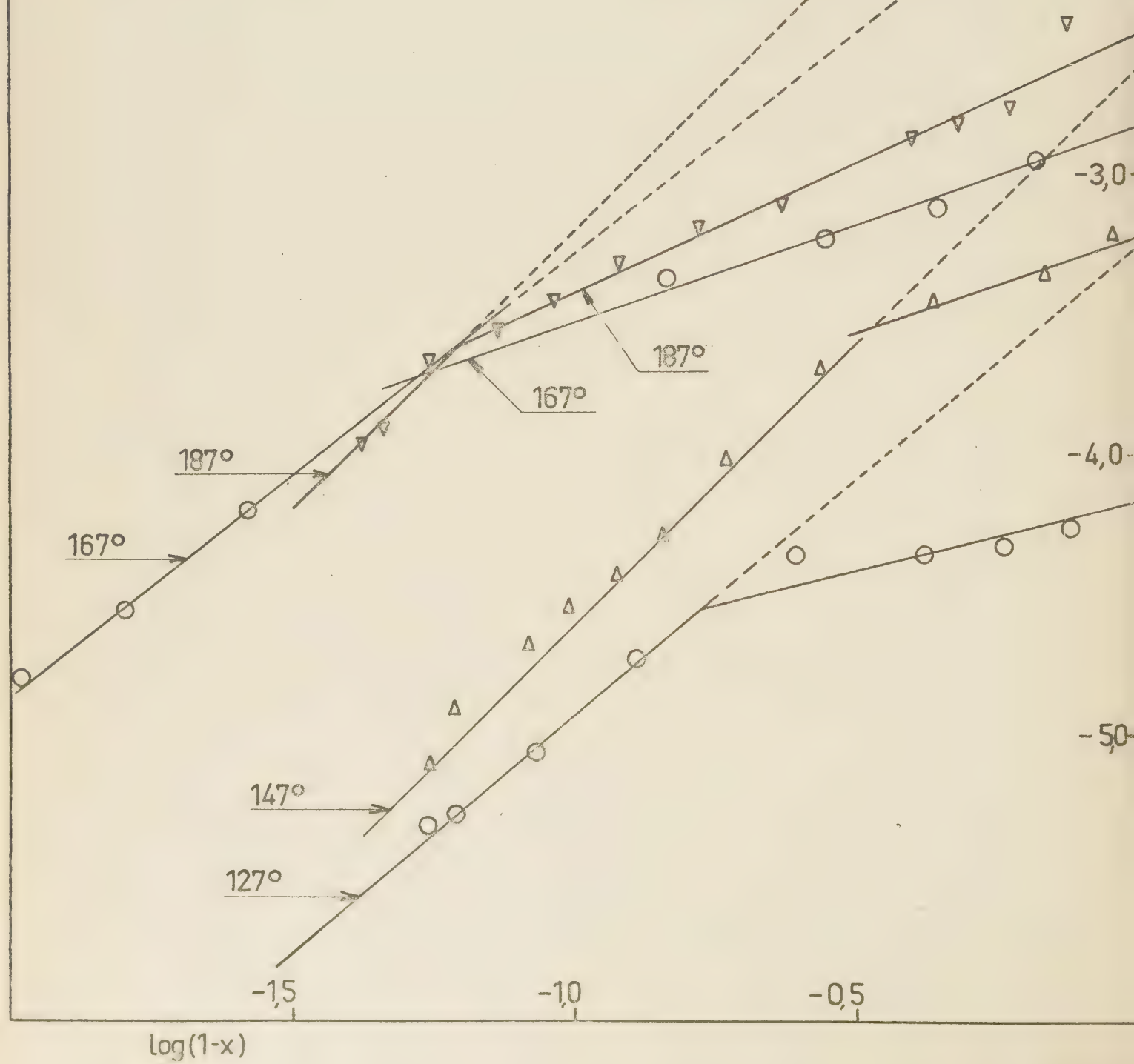
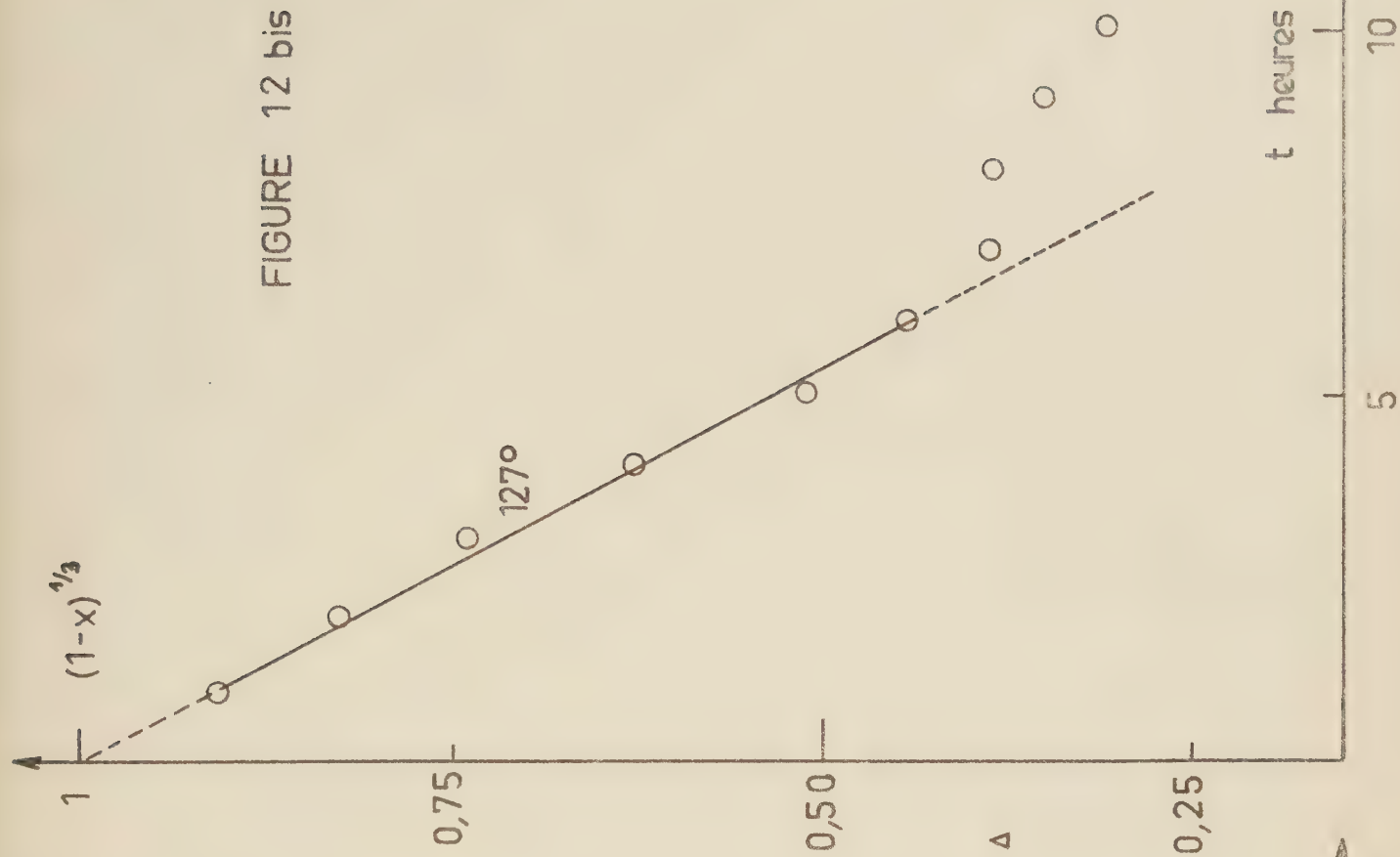


FIGURE 12

FIGURE 12 bis



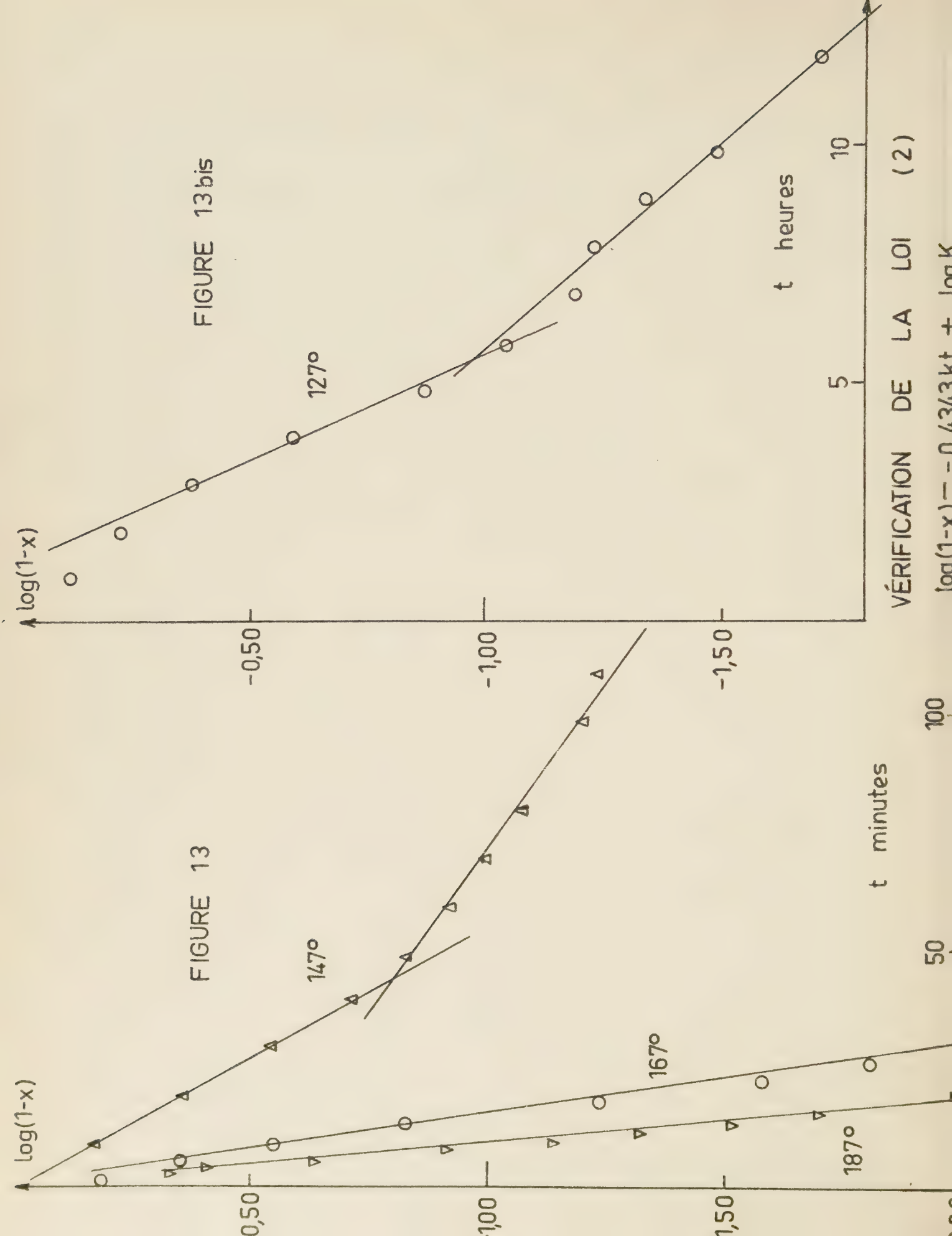
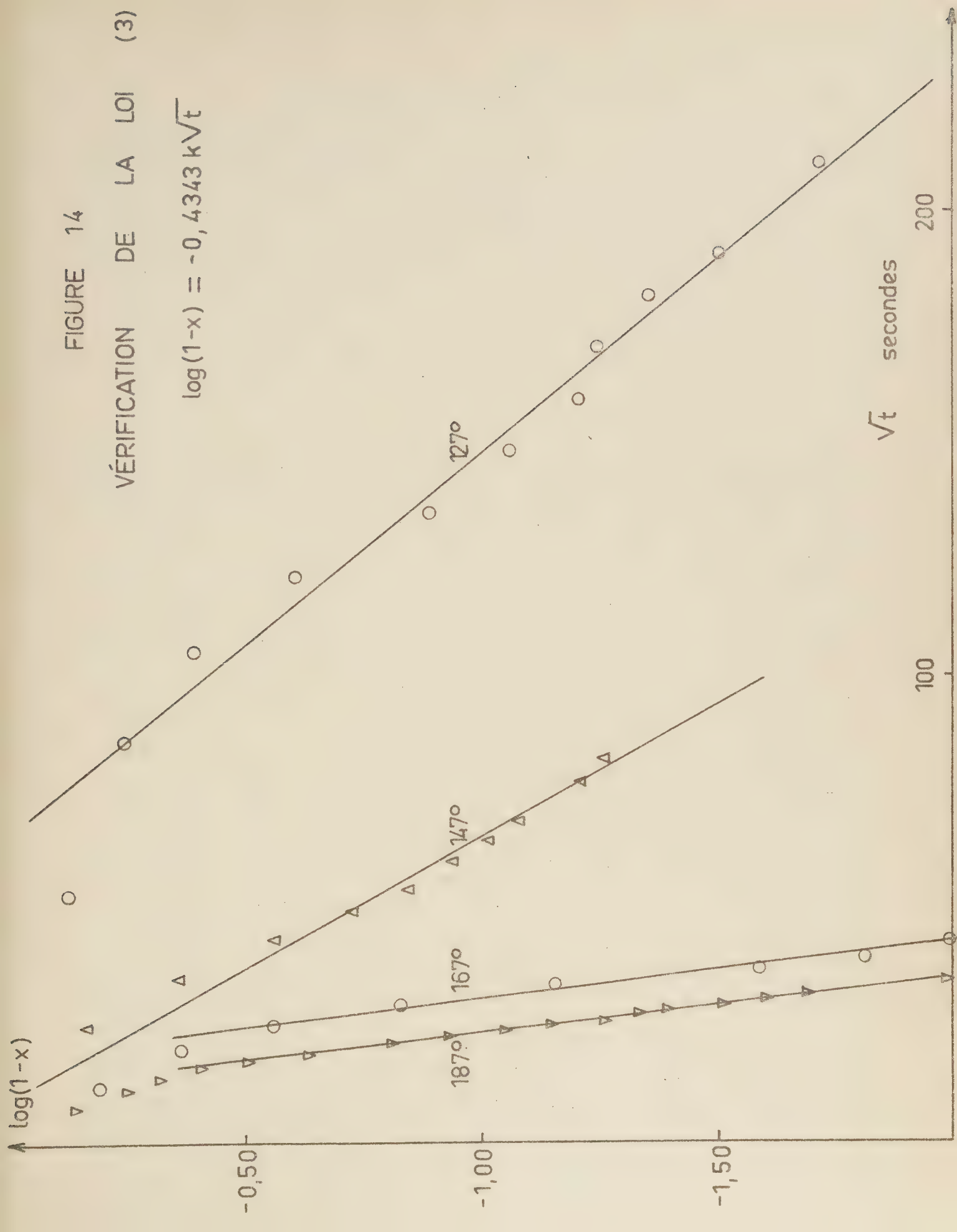


FIGURE 14

VÉRIFICATION DE LA LOI (3)

$$\log(1-x) = -0,4343 k\sqrt{t}$$



IV .- RESULTATS OBTENUS ET DISCUSSION

Les figures 11, 12 et 12 bis, 13 et 13 bis, 14 rendent compte de l'accord des résultats expérimentaux avec les équations (1) (2) et (3).
 Tout d'abord, les transformées logarithmiques de l'équation (1), (Fig. 11) montrent nettement l'existence au cours de la déshydratation de deux périodes réactionnelles à ordre constant, avec les caractéristiques suivantes :

T A B L E A U I V

Température	Domaine de validité	Ordre	log k d'après la forme	
			dérivée (fig.11)	intégrale (fig.12)
<u>Première période</u>				
127°	$0,24 < x < 0,75$	0,60	- 4,14	- 4,10
147°	$0,09 < x < 0,72$	0,68	- 3,22	- 3,25
167°	$x < 0,94$	0,68	- 2,79	- 2,77
187°	$x < 0,94$	0,94	- 2,47	- 2,53
<u>Deuxième période</u>				
127°	$0,75 < x < 0,94$	1,68	- 3,24	
147°	$0,72 < x < 0,94$	1,96	- 2,62	
167°	$0,94 < x < 0,98$	1,60	- 1,67	
187°	$0,94 < x < 0,96$	1,60	- 1,20	

La première période, la plus importante a donc pour ordre $\frac{2}{3}$;
 La valeur élevée (0,94) obtenue à 187° peut résulter d'une imprécision dans la détermination graphique des $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ initiaux à cette température. La vérification à l'aide de la forme intégrale (1c) donne bien pour les logarithmes des vitesses spécifiques des valeurs concordantes.

Pour sa majeure partie, la réaction se fait donc suivant une progression en volume, ainsi qu'il a été expliqué au paragraphe précédent, et avec une énergie d'activation (fig. 15) :

$$E_1 = 23,8 \text{ kcal x mole}^{-1}$$

La seconde période, beaucoup plus courte, correspond à la fin de la réaction : les dernières traces d'eau s'éliminent beaucoup plus difficilement, ce qui se traduit par un ralentissement de la cinétique (ordre élevé voisin de 5/3) et une augmentation de l'énergie d'activation (fig. 15) soit :

$$E_2 = 29,3 \text{ kcal x mole}^{-1}$$

On peut alors invoquer un mécanisme complexe de diffusion à l'intérieur des grains : à partir d'un certain taux de décomposition, le nitrate anhydre formé superficiellement s'opposerait à la continuation de la réaction. Il semble difficile d'avancer l'hypothèse d'une diffusion purement physique à travers le solide engendré ; vu son hygroscopicité, une suite de décompositions et de recombinaisons de proche en proche jusqu'à la surface extérieure paraît plus satisfaisante. Ce dernier processus, à priori beaucoup plus lent que la dissociation simple du dihydrate s'accorde mieux aussi avec un ordre élevé.

Afin de mieux étayer cette interprétation, nous avons également appliqué à l'ensemble de nos résultats expérimentaux les équations (2) et (3). On constate (fig. 13 et 13 bis) que la relation logarithmique (2) de TRAMBOUZE et IMELIK, si elle conduit à un alignement correct des points, oblige cependant à admettre deux valeurs différentes de k , donc deux étapes réactionnelles pour 127° et 147°, températures d'expériences les plus basses, pour lesquelles ces phénomènes ont les plus grandes chances d'être nettement séparés. Par contre, l'équation (3), de DE MARCO est assez mal suivie : l'alignement des points est médiocre pour 127°, les droites correspondant à 167° et 187° ont sensiblement même pente (fig. 14).

FIGURE 15

DÉCOMPOSITION SOUS VIDE (10^{-3} mm Hg)
ÉNERGIES D'ACTIVATION

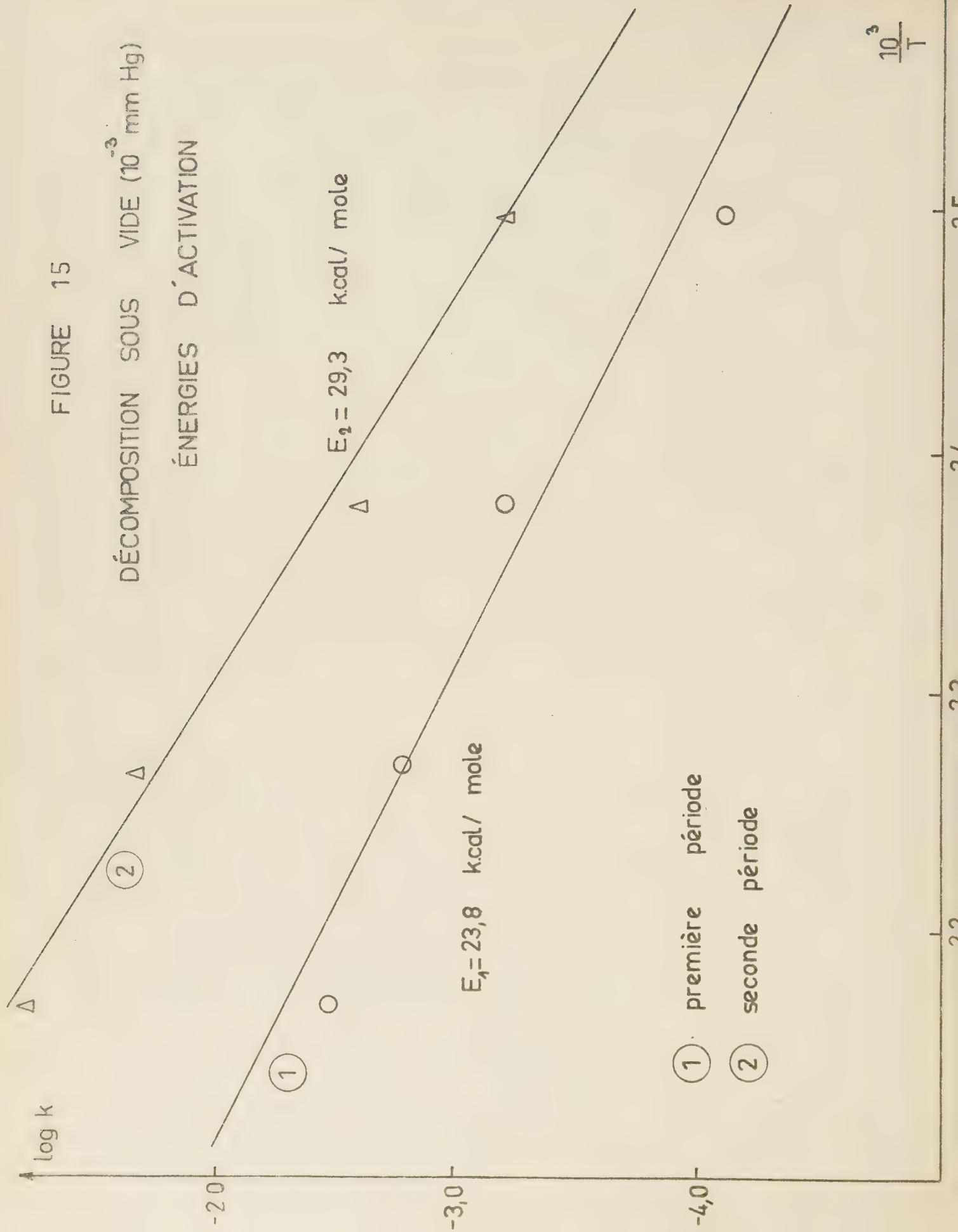
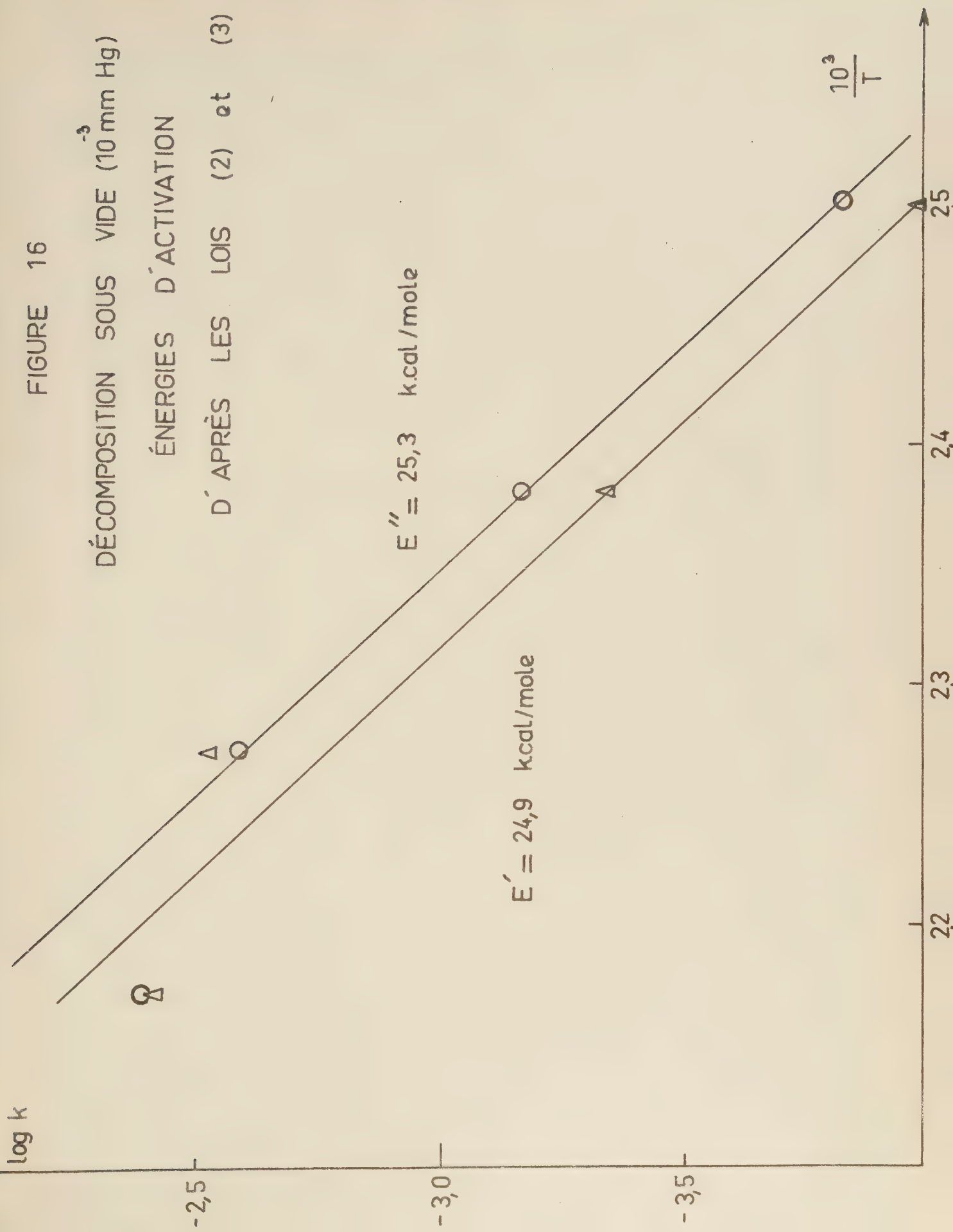


FIGURE 16

DÉCOMPOSITION SOUS VIDE (10 mm Hg)
ÉNERGIES D'ACTIVATION
D'APRÈS LES LOIS (2) et (3)



- T A B L E A U . V -

Les valeurs de log k obtenues d'après les équations (2) et (3)
sont rassemblées dans le tableau suivant :

Température	Domaine de validité	log k d'après (2)	Domaine de validité	log k d'après (3)
127°	0,42 < x < 0,91 (0,91 < x < 0,98)	- 3,84 (- 4,11)	0,42 < x < 0,98	- 3,99
147°	0,09 < x < 0,81 (0,81 < x < 0,94)	- 3,16 (- 3,54)	0,71 < x < 0,94	- 3,34
167°	0,34 < x < 0,98	- 2,58	0,55 < x < 0,98	- 2,52
187°	0,52 < x < 0,98	- 2,39	0,52 < x < 0,98	- 2,42

Elles conduisent respectivement, pour l'énergie d'activation aux
valeurs :

$$E' = 25,3 \quad \text{kcal x mole}^{-1} \quad \text{d'après (2)}$$

$$E'' = 24,9 \quad \text{kcal x mole}^{-1} \quad \text{d'après (3)}$$

valeurs comprises entre E_1 et E_2 déterminées d'après l'équation générale (1) et très voisines de E_1 . Malgré cette concordance apparente, vu la forte dispersion des points par rapports aux droites d'ARRHENIUS tracées (figure 16), on ne peut conclure à une interprétation aussi bonne ou meilleure de la réaction par les équations (2) et (3), mal suivies, que par l'équation (1). Afin de nous assurer de la validité de cette dernière, nous avons généralisé les équations (2) et (3) en faisant intervenir le temps à une puissance quelconque m, c'est-à-dire en écrivant :

$$\ln (1 - x) = - kt^m + \ln K \quad (4)$$

Cette relation (4) a pour cas particuliers (2) et (3) avec respectivement $m = 1$, et $m = -\frac{1}{2}$, $\ln K = 0$. Elle présente le même avantage que (1), à savoir de permettre la détermination de m et k par une transformée logarithmique. En effet, il vient par différentiation :

$$\frac{d(1-x)}{1-x} = -km t^{m-1} dt$$

d'où

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{d(1-x)}{dt} = km t^{m-1} (1-x)$$

et

$$\log \left(\frac{dx}{dt} \right) - \log (1-x) = (m-1) \log t + \log C$$

$$\text{avec } C = km$$

Si it finalement :

$$\log \left[\frac{\left(\frac{dx}{dt} \right)}{1-x} \right] = (m-1) \log t + \log C \quad (4a)$$

Si l'on porte sur un graphique les valeurs de $\log \left[\frac{\left(\frac{dx}{dt} \right)}{1-x} \right]$ en

fonction de $\log t$, une période réactionnelle à exposant m constant se traduit par une droite de pente $m-1$ et d'ordonnée à l'origine $\log C$. D'où la détermination de m , puis de k par :

$$\log k = \log \frac{C}{m} = \log C - \log m$$

FIGURE 17

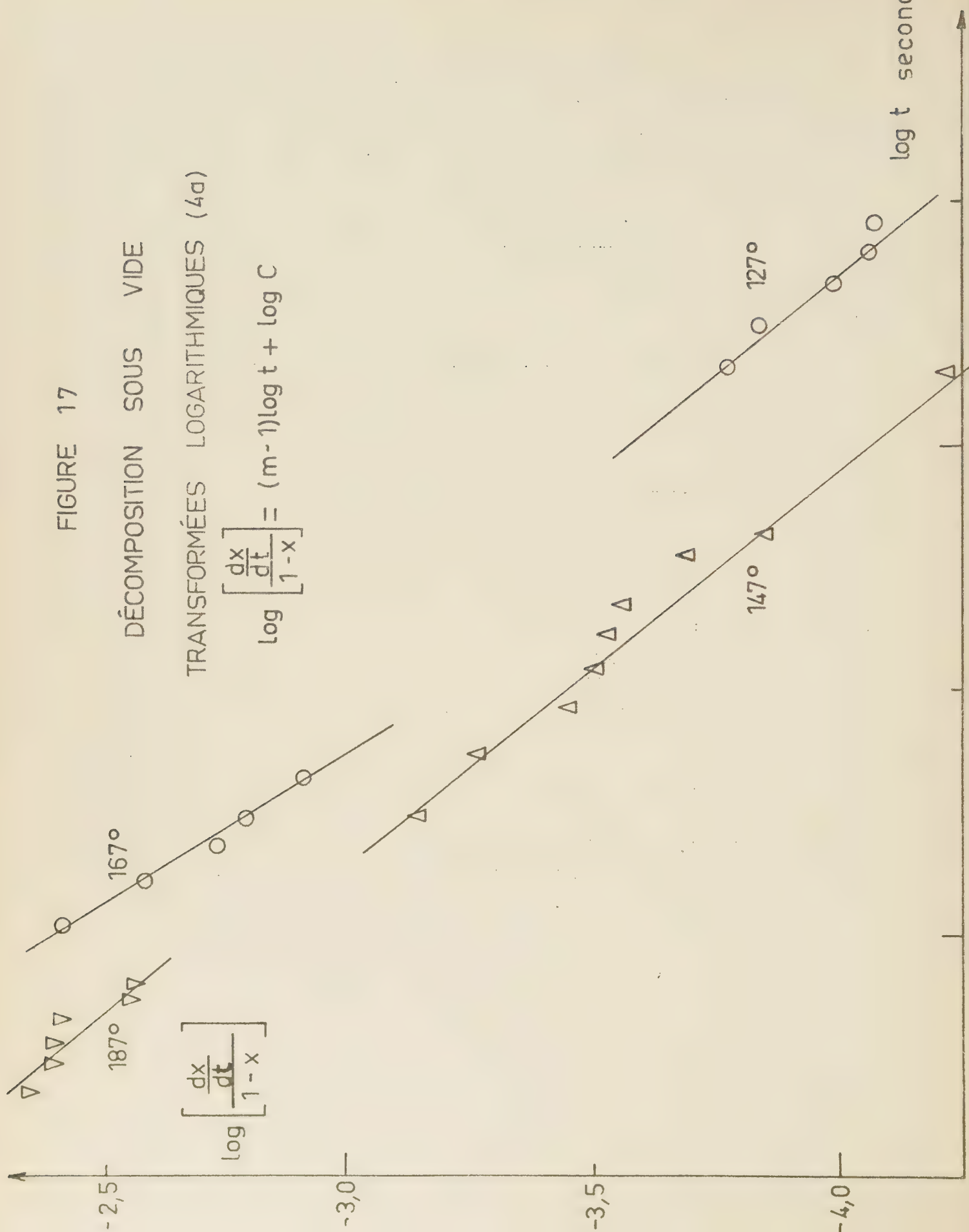
DÉCOMPOSITION SOUS VIDE

TRANSFORMÉES LOGARITHMIQUES (4a)

$$\log \left[\frac{\frac{dx}{dt}}{1-x} \right] = (m-1)\log t + \log C$$

$$\log \left[\frac{\frac{dx}{dt}}{1-x} \right]$$

log t secondes



Or un alignement à peu près satisfaisant n'est fourni que par une faible partie des points expérimentaux (figure 17), ceux qui correspondent à la période d'ordre élevé d'après (1a). Nous avons :

- T A B L E A U VI -

Température	Domaine de validité	m	log C
127°	$0,75 < x < 0,93$	- 0,21	1,257
147°	$0,71 < x < 0,96$	- 0,26	0,976
167°	$0,94 < x < 0,99$	- 0,66	2,639
187°	$0,88 < x < 0,96$	- 0,23	0,972

Le fait d'obtenir m négatif avec log C positif, impose aux valeurs de k, vitesse spécifique, d'être négatives, ce qui est inconcevable physiquement. Une telle forme d'équation ne peut rendre compte convenablement de la seconde partie de la déshydratation, et infirme par conséquent l'hypothèse d'une simple diffusion. Nous conserverons donc en définitive les hypothèses avancées à l'aide de la seule équation (1a) pour l'interprétation de la déshydratation du nitrate de nickel dihydraté.

CONCLUSION GENERALE

=====

Au cours de notre étude, nous avons préparé le nitrate de nickel dihydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ par pyrolyse lente de l'hexahydrate. Bien que très hygroscopique ce produit est l'hydrate inférieur le plus facile à obtenir. Thermiquement assez stable, il se décompose sous vide aux environs de 112° .

A l'air, la décomposition isotherme de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ est complexe dans le domaine $127^\circ - 197^\circ$; il y a formation intermédiaire du nitrate anhydre $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, puis hydrolyse finale de ce dernier en sel basique $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Ni}(\text{OH})_2$. Le début de la décomposition peut être considéré comme une réaction globale d'ordre zéro, s'effectuant avec une énergie d'activation $E = 34,7 \text{ kcal} \times \text{mole}^{-1}$.

Sous vide (10^{-3} mm Hg) et dans le domaine de température considéré, on observe uniquement la réaction de déshydratation et obtient donc le nitrate anhydre, sel à structure cubique, facilement déliquescent, dont la préparation n'avait pas encore été réalisée aisément. Cette déshydratation s'effectue en deux périodes : à une première étape importante de dissociation topochemique (décomposition à l'interface, et ordre voisin de $\frac{2}{3}$) d'énergie d'activation $E_1 = 23,8 \text{ kcal} \times \text{mole}^{-1}$ succède une étape lente d'ordre voisin de $\frac{5}{3}$ et d'énergie d'activation $E_2 = 29,3 \text{ kcal} \times \text{mole}^{-1}$. Cette dernière période constitue vraisemblablement une suite de décompositions et recombinaisons entre nitrate anhydre et molécules d'eau, progressant alors du centre du grain vers la surface externe.

Le mauvais accord des résultats expérimentaux avec une équation du type :

$$\ln(1-x) = -kt^m + \ln K$$

montre en effet qu'il ne peut s'agir d'un phénomène de diffusion pure.

Enfin, le nitrate anhydre obtenu, se décompose de façon appréciable à partir de 232° en donnant un oxyde de nickel microcristallin et impur à cette température, comme le montrent respectivement son diagramme de diffraction X et la perte de masse correspondante.

=====

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1) PRETTE M. - Introduction au colloque sur la structure et texture des catalyseurs.
Journal Chim. Phys. 51, 409 (1954)
- 2) MARCELLINI R. - Thèse Ingénieur-Docteur, Lyon 1959
- 3) WEIGEL D. - Thèse, Paris 1960
- 4) ROGINSKY S.Z. et ZELINSKAYA T.F. - J. Phys. Chem. U.S.S.R. 21, 919, (1947)
J. Phys. Chem. U.S.S.R. 22, 11, (1948)
- 5) FRANCOIS-ROSSETTI J. et IMELIK B. - Journal Chim. Phys. 51, 451, (1954)
- 6) BACHELARD R. - Thèse Ingénieur-Docteur, Lyon 1959
- 7) TUPPUTI - Ann. Chim. Phys. 78, 133, (1840)
Ann. Chim. Phys. 79, 153, (1841)
- 8) DITTE A. - Ann. Chim. Phys. 18, 341, (1879)
- 9) KOLFER - Chem. Ber. 83, 594, (1950)
- 10) PROUST - Journ. Phys. Chim. hist. nat. et des arts, 63, 442, (1806)
- 11) BERZELIUS - Schweigger's Journ. 32, 156, (1821)
- 12) LESCOEUR H. - Ann. Chim. Phys. 7, 425, (1896)
- 13) WHEELER et FROST - Canad. Journ. Chem. 33, 546, (1955)
- 14) VIANNA et MOLES - Anal. Esp. Soc. Fis. Quim. 47, 157, (1929)
- 15) WEIGEL D., IMELIK B. et LAFFITTE P. - Bull. Soc. Chim. 29, 345, (1962)
- 16) WEIGEL D., IMELIK B. et LAFFITTE P. - Bull. Soc. Chim. 29, 544, (1962)
- 17) ROBIN J. - Annales de chimie (12) 10, 389, (1955)
- 18) SWANSON H.E. et Coll. - National Bureau of Standards, circular 539
1, p.47
- 19) GUNTZ et MARTIN - Bull. Soc. Chim. 4, 5, 1004 (1909)

- 20) EYRAUD C., CRONENBERGER M.
et COGNIAT M.
SOCIETE DAM
- Techniques de l'Ingénieur, volume mesures
et analyse. Thermogravimétrie p.800
- Bibliographie sur les appli-
cations de la thermobalance B 60
- 21) PERRY J.H.
- Chemical Engineers' Handbook p.90 (1950)
- 22) MAMPEL K.L.
- Z. Phys. Chem. A 187 43 et 235 (1940)
- 23) ZAWADSKI J.
- Festschr. J. Arvid Hedvall, 611, (1948)
- 24) GOTON R.
- Thèse, Lyon 1955
- 25) BRITTON H.T.S., GREGG S.J.
et WINSOR G.W.
- Trans, Farad. Soc. 48, 63, (1952)
- 26) BARRET P. et PERRET R.
- Bull. Soc. Chim. 24, 1459, (1957)
- 27) AIGUEPERSE J.
- Thèse Ingénieur-Docteur, Lyon 1961
- 28) BARRET P. et BONNETAIN L.
- Bull. Soc. Chim. 28, 576, (1961)
- 29) TRAMBOUZE M.T. et IMELIK B.
- Journal Chim. Phys. 57, 656, (1960)
- 30) DE MARCO R.E., DEUWANE C.
BONFER et ABBOTT R.C.
- Rapport CEA américain n° N.L.C.O. 675
(cité d'après NGUYEN-HOANG-NGHI. Thèse Lyon 1961)
- 31) TOPLEY
- Proc. Roy. Soc., A 136, 413, (1932)
- 32) GREGG & RAZOUK
- J. Chem. Soc. S, 36, (1949)
- 33) GALLEZOT P. et WEIGEL D.
- C.R. Acad. Sc. 256, 2349, (1963)

TABLE des MATIERES

<u>AVANT - PROPOS</u> .-	1
<u>INTRODUCTION</u> .-	3
- 1ère partie : <u>Préparation du nitrate de nickel dihydraté et étude de sa décomposition à la pression atmosphérique.</u>	11
I - Stabilité thermique des hydrates du nitrate de nickel	
II - Préparation du dihydrate	
III - Décomposition isotherme du nitrate de nickel dihydraté à la pression atmosphérique.	
IV - Caractéristiques cinétiques de la première partie de la réaction.	
- 2ème partie : <u>Etude de la décomposition du nitrate de nickel dihydraté sous pression réduite.</u>	27
I - Conditions expérimentales et seuil de décomposition.	
II - Isothermes de décomposition.	
III - Relations cinétiques applicables à la décomposition des solides.	
IV - Résultats obtenus et discussion.	
<u>CONCLUSION GENERALE</u> .-	49
<u>BIBLIOGRAPHIE</u> .-	51

=====

Vu

Les Membres du Jury

MM. M. PRETTRE
S.J. TEICHNER
J. ROBIN
D. WEIGEL

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 11 Juillet 1963

Le RECTEUR

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

